

SÉRIE A, N° 233.

N° D'ORDRE

852.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. E. FLEURENT,

Préparateur du Cours de Chimie industrielle au Conservatoire national
des Arts et Métiers.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES

EXTRAITES DE L'ORGANISME VÉGÉTAL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 juin 1895, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

BOUTY,

SCHÜTZENBERGER,

} *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. E. FLEURENT,

Préparateur du Cours de Chimie industrielle au Conservatoire national
des Arts et Métiers.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES
EXTRAITES DE L'ORGANISME VÉGÉTAL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 juin 1895, devant la Commission d'Examen.



MM. FRIEDEL, *Président.*

BOUTY,
SCHÜTZENBERGER, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1895

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	PASTEUR.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
Professeurs.....	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie.
	JOLY.....	Chimie.
Professeurs adjoints.....	PELLAT.....	Physique.
	KOENIGS.....	Cinématique.
	PAINLEVÉ.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MESSIEURS LES PROFESSEURS

PAUL SCHÜTZENBERGER,

ET

AIMÉ GIRARD,

MEMBRES DE L'INSTITUT.

Leur élève dévoué,

E. FLEURENT.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION

DES

MATIÈRES ALBUMINOIDES

EXTRAITES DE L'ORGANISME VÉGÉTAL.

Les substances chimiques que l'on désigne sous le nom générique de matières *protéiques* ou *albuminoïdes* jouent dans l'élaboration des tissus organiques un rôle prépondérant : l'étude de la Biologie est liée directement à la connaissance des propriétés spéciales de ces matières, et il n'y a pas lieu de s'étonner qu'un grand nombre de savants aient entrepris d'éclairer l'histoire de leur constitution moléculaire.

Sous l'influence des agents les plus divers : agents oxydants et hydratants, ferments organisés et ferments solubles, de nombreuses tentatives ont été faites dans cette voie, et si elles ont fourni des résultats dignes d'intérêt, la plupart des inconnues que présente le problème n'ont été dégagées qu'à la suite des travaux de mon savant maître, M. Schützenberger (¹), grâce à l'emploi d'une méthode spéciale dans les détails de laquelle je serai forcé d'entrer dans l'un des Chapitres suivants.

Cette méthode, qui consiste à hydrater les matières protéiques en vase clos au moyen de la baryte, présente ce grand avantage que le réactif employé pouvant être facilement éliminé à la fin de

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. XVI, p. 289.

l'opération, l'analyse des produits de dédoublement est ainsi rendue plus facile. Appliquée par son auteur à l'étude de l'albumine de l'œuf et de ses congénères, elle l'a conduit à l'observation de lois importantes qu'un de ses élèves, M. Bleunard ⁽¹⁾, a étendues aux diverses autres matières protéiques animales.

A la suite de M. Schützenberger, j'ai entrepris, dans le laboratoire de M. Aimé Girard, au Conservatoire des Arts et Métiers, l'étude de l'application de cette méthode aux matières albuminoïdes végétales les plus importantes.

Qu'il me soit permis, avant de faire connaître les résultats auxquels cette étude m'a conduit, de remercier mes maîtres des conseils bienveillants qu'ils n'ont cessé de me prodiguer durant tout le cours de ce long travail.

CHAPITRE I.

ÉTUDE DE LA RÉACTION GÉNÉRALE DE LA BARYTE SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES.

L'emploi de la méthode de M. Schützenberger comporte des détails pratiques que je décrirai dans le Chapitre suivant où leur place me semble mieux marquée. Mais je demande la permission de m'arrêter un instant sur les conclusions générales posées par l'auteur à la suite de l'étude des produits de dédoublement des matières albuminoïdes animales; on comprendra mieux ensuite, d'une part, les observations qui ont servi de point de départ à ce travail, de l'autre, le but que je me suis proposé en l'entreprenant.

Lorsqu'on fait réagir, à température élevée et en vase clos, l'hydrate de baryte sur les matières albuminoïdes animales, les termes du dédoublement auxquels on arrive peuvent être rangés en trois catégories distinctes :

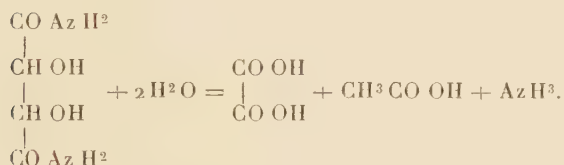
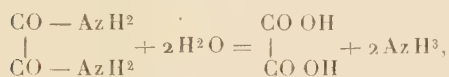
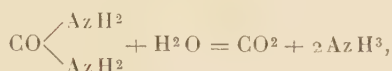
1^o De l'ammoniaque,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, 1882, t. XXVI.

2° Des acides carbonique et oxalique,

3° Un liquide qui, débarrassé de l'excès de baryte et évaporé à sec dans le vide, abandonne, d'une part de l'acide acétique, de l'autre, une masse cristalline qui prend le nom de *résidu fixe*.

La quantité d'ammoniaque dosée est telle qu'elle correspond aux quantités d'acides carbonique et oxalique mises en liberté pendant la réaction, de sorte qu'on est en droit d'admettre que les choses se passent comme s'il existait dans la molécule initiale des groupements carbamide et oxamide ou tartramide s'hydratant en vertu des équations suivantes :

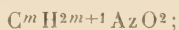


Cette réaction est la moins importante, elle n'affecte qu'une faible partie du produit mis en œuvre; elle produit concurremment la mise en liberté de composés pyrroliques et sulfurés dont la quantité est assez faible pour qu'on puisse la négliger dans une équation générale de ce genre.

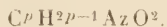
Au contraire, le *résidu fixe* contient la majeure partie, 95 pour 100 environ, des produits de dédoublement de la matière soumise à la réaction : il est entièrement formé de composés solubles dans l'eau, la plupart facilement cristallisables et qu'on peut ranger en trois classes bien distinctes :

1° Les *glucoprotéines*, auxquelles M. Schützenberger assigne la formule générale $\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{Az}^2\text{O}^4$;

2° Les *leucines*, dont la formule générale est exprimée par



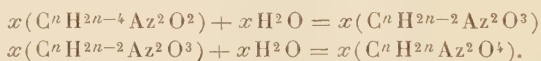
3° Les *leucéines*, auxquelles on assigne la formule



Les glucoprotéines semblent être formées par la combinaison des leucines et des leucéines; et de fait, si l'hydratation n'est pas effectuée à température trop élevée et si la proportion de baryte employée est modérée, le résidu fixe est presque entièrement formé de glucoprotéines; il est, au contraire, formé d'un mélange de leucines et de leucéines si l'on élève et les quantités de baryte employées et la température de la réaction.

Quant au mécanisme même de l'hydratation, l'étude de l'albumine de l'œuf a conduit M. Schützenberger aux conclusions suivantes : une partie de l'eau fixée transforme, d'après les équations ci-dessus, certains groupements d'une importance secondaire en ammoniacque, acides carbonique, oxalique et acétique; l'autre partie vient se fixer sur un noyau principal, ce noyau fixant autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote et, de ce fait, le transforme en un mélange d'acides amidés.

Cependant l'hydratation du noyau se fait en deux temps distincts : dans le premier, il ne se fixe qu'un nombre de molécules d'eau égal à la moitié du nombre des atomes d'azote; dans le second, il se fixe sur le noyau ainsi obtenu un nombre égal de molécules d'eau suivant les réactions



Les choses se passent donc comme si l'albumine était un mélange de composés imidés que l'hydratation transforme en un mélange de corps amidés.

M. Bleunard a étendu la réaction de la baryte aux principales matières albuminoïdes animales, et si les résultats ont été les mêmes que pour l'albuminoïde de l'œuf, quant aux proportions des acides carbonique et oxalique, de l'ammoniacque et du résidu fixe, ce savant a reconnu que la quantité d'eau fixée par les noyaux était variable et pouvait, d'après l'état d'hydratation du noyau initial, permettre une classification des matières protéiques animales. On aurait ainsi :

Première classe. — Noyaux anhydres : albumine de l'œuf, fibrine, etc.;

Deuxième classe. — Noyau premier hydrate : légumine, osséine, gélatine, etc.;

Troisième classe. — Noyau second hydrate : corne de cerf.

Les phénomènes précédents étant bien établis, l'étude du doublement des matières albuminoïdes végétales sous l'influence de la même réaction paraissait chose indiquée, aussi M. Schützenberger y avait-il pensé. Essayant de fixer les conditions d'hydratation de la fibrine végétale, il arriva aux résultats suivants :

Azote ammoniacal.....	4,62 pour 100
Carbonate de baryte.....	5,2
Oxalate de baryte.....	7,5

Or, si d'après les équations d'hydratation de l'urée et de l'oxamide, équations posées plus haut, on calcule la quantité d'azote ammoniacal correspondant aux quantités de carbonate et d'oxalate de baryte mises en liberté dans ce cas, on arrive à

Azote ammoniacal.....	1,63
-----------------------	------

La réaction présente a donc fourni 3 pour 100 d'azote en excès.

Nasse a démontré, d'ailleurs, que ces 3 pour 100 d'azote en excès sont facilement dégagés à l'état d'ammoniaque dès le début de l'ébullition avec la baryte. J'ai observé moi-même que la légumine, sous l'influence du même alcali, dégage à l'ébullition de 2 à 2,5 pour 100 de son azote à l'état d'ammoniaque.

Quoi qu'il en soit, il est évident que les résultats qui viennent d'être indiqués semblaient, dès le début, démontrer que les lois posées relativement aux matières protéiques animales ne s'appliquaient plus aux matières végétales; et, par conséquent, il devenait intéressant de rechercher, d'une part, si les principales substances albuminoïdes extraites des organismes végétaux se comportent, sous l'influence de la baryte, comme la fibrine végétale; de l'autre, si des faits observés il y a lieu de conclure à une différence entre la constitution des congénères de l'albumine de l'œuf et des congénères de la légumine et du gluten.

J'ai entrepris d'éclairer ce côté de la question et ce sont les résultats auxquels l'expérience m'a conduit que je vais développer dans la suite de ce travail.

M. Bleunard a déjà, de son côté, et à un autre point de vue, étudié l'action de la baryte sur la légumine, mais les conclusions qu'il a posées relativement à cette substance sont le fruit d'une hydratation incomplète, et je les discuterai en temps et lieu.

Dans ce qui va suivre, j'étudierai successivement l'action de la baryte sur les composés suivants :

- 1° Gluten,
- 2° Gluten-caséine,
- 3° Gluten-fibrine,
- 4° Légumine,
- 5° Albumine végétale,
- 6° Acide glutamique,
- 7° Acide aspartique.

L'étude de la réaction barytique sur les trois premiers composés, en y ajoutant la composition immédiate du résidu fixe, formera un Chapitre; l'étude de la légumine et de l'albumine végétale en formera un second; enfin un Chapitre spécial comprendra l'étude du dédoublement des acides glutamique et aspartique et les conclusions générales relatives à la constitution des matières albuminoïdes végétales.

Tous les chiffres qu'on va rencontrer dans la suite de ce Travail, que j'aie opéré ou non sur cette quantité, sont rapportés à 100 de matière après correction des cendres; les chiffres indiquant la composition élémentaire des produits mis en œuvre et des résidus fixes ont également subi la même correction.

Enfin, les dosages d'azote ont été faits quelquefois en volume, le plus souvent par la méthode Kjeldahl, qui, employée avec tous les soins qu'indique son auteur, donne des résultats parfaitement exacts, ainsi que je m'en suis assuré.

Pour ne plus y revenir, je dirai encore que le dédoublement des matières protéiques végétales est accompagné de la formation de produits pyrroliques et sulfurés que j'ai, vu leur faible quantité, négligés dans les équations qui vont suivre.

CHAPITRE II.

ACTION DE LA BARYTE SUR LES MATIÈRES ALBUMINOÏDES DE LA SÉRIE DU GLUTEN.

La farine des céréales contient la plus grande partie de la matière azotée sous forme de gluten; le gluten, d'après les décou-

vertes faites en Allemagne par Ritthausen, en Amérique par Osborne et Woorhees, peut se scinder en deux produits principaux : la gluten-caséine insoluble dans l'alcool, la gluten-fibrine soluble dans ce véhicule.

Dès le début de mes recherches, mon intention était d'étudier l'action de la baryte sur ces diverses substances ; mais, en essayant de m'assimiler ce qui avait été fait tant sur leur préparation que sur leur composition élémentaire, j'ai été frappé de ce fait que les auteurs ne donnent jamais, dans leurs Mémoires, la teneur en azote du gluten qui a servi à préparer la caséine et la fibrine. J'ai observé de même que les quantités d'azote, trouvées dans l'une et l'autre matière, étaient très élevées et sensiblement les mêmes, 17 à 18 pour 100.

Or, je pensais que non seulement la quantité de gluten contenue dans les farines de blé est variable pour cette céréale, probablement suivant la nature de la variété cultivée, la nature du sol, les conditions climatiques ; mais je savais également que la quantité dosée d'azote est aussi variable, pour divers échantillons de farine analysés, que le nombre des échantillons lui-même. Si j'ajoute à cela que la composition immédiate du gluten est à peu près la suivante :

	Pour 100.
Partie insoluble dans l'alcool : Gluten-caséine.....	42
Partie soluble dans l'alcool : Gluten-fibrine	36
— : Gliadine, Mucédine...	22

on comprendra tout de suite que la teneur en azote des parties du gluten solubles et insolubles dans l'alcool est fonction de la composition azotée du gluten mis en œuvre et que le chiffre fourni par l'analyse de ce gluten devrait toujours accompagner les chiffres trouvés pour celles-là.

Ces observations m'ont conduit à penser que, si je voulais obtenir des résultats concordants dans l'étude de l'hydratation du gluten et de ses congénères, il fallait m'adresser au même échantillon de farine et étudier successivement l'action de la baryte sur le gluten total, d'une part, et, de l'autre, sur la caséine et la fibrine séparées du gluten produit par le même échantillon.

Grâce à l'obligeance de M. Lucas, l'habile directeur du Laboratoire des farines douze-marques qui a bien voulu mettre à ma

disposition des quantités de gluten provenant toujours d'un même échantillon de farine de première qualité, j'ai pu, au cours de mes recherches, réaliser pleinement les conditions du desideratum que j'ai exprimé plus haut; je tiens à l'en remercier ici.

I. — Action de la baryte sur le gluten total.

J'ai employé, pour cette étude, la méthode décrite par M. Schützenberger en 1879; je ne l'ai modifiée que sur quelques points de détail et je vais la décrire ici, une fois pour toutes, afin de n'y plus revenir ultérieurement.

Le gluten frais, à cause de sa plasticité, se dessèche difficilement. Il n'en est plus de même si l'on emploie le tour de main suivant, qui m'a été indiqué par M. Aimé Girard. Le gluten, divisé préalablement en fragments de la grosseur d'une noix, est maintenu pendant quelques minutes dans l'eau bouillante; il devient alors très poreux, et si l'on a soin de le diviser encore après cette opération, il se sèche en quelques heures en l'exposant à la température d'une étuve maintenue à 105-110 degrés.

Ainsi séché, le gluten est réduit en poudre et dégraissé au moyen de plusieurs lavages à la benzine; séché à nouveau, il est prêt à subir la réaction.

Dans un autoclave en acier fondu, dont le couvercle est maintenu au moyen d'un étrier à vis de pression, on introduit 100^{gr} de gluten, 300^{gr} de baryte cristallisée exempte de carbonate et une quantité d'eau telle que le cylindre soit rempli à un peu moins des deux tiers de sa capacité, soit 400^{cc} à 450^{cc}. L'autoclave est alors introduit dans un bain d'huile et il est maintenu à une température convenable pendant un temps déterminé.

Dans les expériences que j'ai faites avec les différentes matières protéiques végétales, de même que j'ai fait varier les proportions de baryte, j'ai, dans différents cas, fait varier également la durée du chauffage et la température. Aussi indiquerai-je, dans chaque cas, les conditions qui ont présidé à la réaction.

Quoi qu'il en soit, lorsque l'autoclave a été chauffé pendant le temps jugé suffisant, il est retiré du bain d'huile et abandonné jusqu'à complet refroidissement. Le cylindre est ensuite ouvert et

son contenu est versé, aussi rapidement que possible, dans un ballon qu'on adapte sur un réfrigérant descendant et qu'on porte ensuite à l'ébullition : la vapeur d'eau condensée et l'ammoniaque tombent dans un premier flacon vide qui communique avec un second flacon contenant une quantité déterminée d'acide sulfurique normal. Lorsque l'eau qui s'échappe au bout du réfrigérant est neutre au tournesol, on en conclut que tout le gaz ammoniac formé pendant la réaction a été distillé : on mélange alors le liquide sulfurique du deuxième flacon avec le liquide ammoniacal du premier et, après un simple titrage à la potasse normale, on peut par différence calculer la quantité d'azote ammoniacal dégagée par la réaction.

Quant au liquide bouillant, il est filtré rapidement sur un filtre taré et le résidu lavé sur le filtre à l'eau bouillante : après dessiccation, on a par différence le poids des sels de baryte formés aux dépens du produit mis en œuvre.

Ces sels de baryte sont formés presque exclusivement de carbonate et d'oxalate : néanmoins et surtout dans le cas du gluten et de ses congénères, ils sont accompagnés d'une certaine quantité d'un produit organique, fusible aux environs de 100°, que l'acide chlorhydrique dégage facilement de sa combinaison barytique et qui vient surnager, sous la forme d'une huile foncée, au-dessus de la liqueur pendant le dosage de l'acide carbonique. J'ai toujours tenu compte de cette matière organique que je n'ai jamais trouvée inférieure à 6 pour 100 du produit initial et j'ai ajouté, dans chaque cas, son poids à celui du résidu fixe.

Voici comment j'ai opéré la séparation et le dosage des acides carbonique et oxalique : un poids connu de matière est introduit dans un appareil à déplacement et l'acide carbonique étant mis en liberté par l'acide chlorhydrique, son poids est déterminé par différence. Après addition de quelques gouttes d'acide azotique dans la liqueur résultante, on fait bouillir et l'on filtre sur un filtre taré ; le poids du filtre, après dessiccation, donne le poids de la matière organique dont j'ai parlé plus haut. Quant à la liqueur filtrée, elle contient l'oxalate de baryte, une trace de phosphate et de sels de fer : elle est additionnée d'ammoniaque en léger excès et acidulée ensuite légèrement au moyen de l'acide acétique. Dans ces conditions, l'oxalate de baryte se précipite à l'état cristallin

et, après quelques heures de repos, on peut le peser, soit tel quel, soit après transformation en carbonate. On peut vérifier d'ailleurs les chiffres trouvés en dissolvant le carbonate pesé dans l'acide chlorhydrique et en précipitant et pesant le baryum contenu à l'état de sulfate de baryte.

Cette méthode est très rapide et je ne l'ai adoptée qu'après avoir vérifié qu'elle donnait des résultats aussi exacts que celle indiquée par M. Schützenberger dans son Mémoire.

Quant à la liqueur séparée des sels de baryte après distillation de l'ammoniaque, M. Schützenberger la traitait jusqu'à refus par l'acide carbonique et séparait ensuite exactement la baryte en excès par l'acide sulfurique. J'ai renoncé à la précipitation préalable par l'acide carbonique depuis que je me suis aperçu que le carbonate de baryte précipité entraînait avec lui des quantités notables de matière organique, et je m'en tiens exclusivement à la précipitation exacte par l'acide sulfurique.

La liqueur ainsi traitée est filtrée pour la séparer du sulfate de baryte; ce dernier est lavé complètement à l'eau bouillante et les eaux de lavage réunies à la liqueur filtrée. On obtient ainsi une solution qu'on verse dans un ballon taré et qu'on distille ensuite dans un vide partiel : les eaux distillées contiennent de l'acide acétique qu'on dose au moyen d'un titrage alcalimétrique et il reste finalement dans le ballon, après dessiccation, une masse cristalline d'un jaune plus ou moins foncé, dont on prend le poids et à laquelle on donne le nom de *résidu fixe*.

La réaction étant terminée et les dosages ainsi opérés, on se trouve donc en présence de quantités connues des produits suivants :

- 1° Azote ammoniacal;
- 2° Acide carbonique;
- 3° Acide oxalique;
- 4° Acide acétique;
- 5° Résidu fixe.

Il ne reste plus qu'à faire l'analyse élémentaire du résidu fixe pour qu'on puisse établir l'équation du dédoublement et en tirer les conclusions relatives à la constitution chimique de la matière mise en expérience.

En ce qui concerne le gluten total, j'ai étudié la réaction de la

baryte dans différentes conditions de temps, de température et de proportions du réactif. Le Tableau suivant donne, rapportés à 100, les résultats obtenus :

	Expériences.		
	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Gluten.....	100 ^{gr}	100 ^{gr}	100 ^{gr}
Baryte.....	300 ^{gr}	400 ^{gr}	300 ^{gr}
Température.....	165°-170°	200°	200°
Durée du chauffage.....	7 ^h	12 ^h	120 ^h
Azote ammoniacal.....	4,80	4,98	5,50
Carbonate de baryte.....	7,90	9,28	12,90
Oxalate de baryte.....	5,10	13,21	13,60
Acide acétique.....	2,45	3,97	5,20
Résidu fixe.....	96	94	95
Azote ammoniacal calculé..	1,75	2,96	3,52

L'examen des chiffres donnés dans ce Tableau est très intéressant. J'y reviendrai au moment de la discussion générale des résultats de ces recherches. Pour le moment, je ferai simplement observer que, dans les trois cas, les quantités d'azote ammoniacal trouvées et calculées sont différentes; qu'au début de l'hydratation, dans la première colonne, l'azote calculé est inférieur de 3 pour 100 à l'azote trouvé et que lorsque cette hydratation est poussée à ses limites normales, comme dans la troisième colonne, la différence est encore de 2 pour 100 en faveur de l'azote ammoniacal dosé après la réaction.

On le voit, indépendamment de la présence des groupes urée et oxamide, il doit y avoir, dans la molécule initiale, un ou plusieurs groupements analogues dont l'hydratation fournit du gaz ammoniac qui vient s'ajouter à celui que l'hydratation des premiers groupements a fourni sans qu'il y ait, pour cela, production de quantités correspondantes de carbonate et d'oxalate de baryte : je signale ce fait dès l'instant; on le verra se vérifier à nouveau dans l'étude de la même réaction sur la caséine et la fibrine végétale.

Sans m'arrêter, pour le moment, à la solution de ce problème, j'aborde la composition élémentaire du résidu fixe.

EXPÉRIENCE 1. — *Composition élémentaire du résidu fixe.*

Matière.....	0,1795	
Cendres.....	1,38 pour 100	
Acide carbonique.....	0,3215	Eau... 0,1335
Matière.....	0,1945	
Azote.....	18 ^c	
Pression.....	755 ^{mm}	
Température.....	12°, 5	

ce qui donne pour 100 :

Carbone.....	49,70
Hydrogène.....	8,37
Azote.....	11,02

EXPÉRIENCE 3. — *Composition élémentaire du résidu fixe.*

Matière.....	0,189	
Cendres.....	1,2 pour 100	
Acide carbonique.....	0,331	Eau... 0,1355
Matière.....	0,229	
Azote.....	20 ^{cc} , 4	
Pression.....	768 ^{mm}	
Température.....	15°	

ce qui donne pour 100 :

Carbone.....	48,20
Hydrogène.....	8,05
Azote.....	10,83

Si, dans les deux cas, on n'envisage pour le moment que le rapport qui peut exister dans le résidu fixe entre les quantités de carbone et d'hydrogène, ce rapport est une expression de la forme

$$C^n H^{2n};$$

c'est le rapport trouvé par M. Schützenberger pour le résidu fixe des matières protéiques animales.

Analyse immédiate du résidu fixe.

Afin de fixer exactement les conditions d'hydratation du gluten, j'ai tenu à faire l'analyse immédiate du résidu fixe obtenu : cela

me permettra d'établir ensuite facilement l'équation générale de la réaction et achèvera de démontrer si les termes du dédoublement fournis par le gluten sont de la même forme constitutionnelle que ceux fournis par l'albumine de l'œuf et ses congénères.

Je me suis adressé pour cela au résidu fixe de l'expérience 2 qui, à l'inspection des chiffres qu'elle m'a fournis, me paraissait avoir été menée de telle façon que je devais y rencontrer, si toutefois la comparaison pouvait se poursuivre complètement, tous les termes : leucéines, leucines, que M. Schützenberger a signalés pour les matières protéiques animales. Je me suis, d'ailleurs, servi comme lui de la méthode par cristallisations fractionnées, éclairée par l'analyse élémentaire des produits séparés, et j'ai opéré de la façon suivante :

La matière, finement pulvérisée, est introduite dans un ballon avec une quantité suffisante d'alcool à 90°. On maintient la liqueur à l'ébullition, en prenant les précautions ordinaires, pendant une demi-heure environ, puis on filtre sur un entonnoir à filtrations chaudes. Il reste sur le filtre une petite quantité d'un résidu insoluble (A) qu'on lave jusqu'à refus à l'alcool à 90° bouillant. Ce résidu A est séché et pesé.

La liqueur, séparée du résidu A, est introduite dans un appareil distillatoire et on lui enlève tout son alcool; on dessèche ensuite le produit obtenu complètement dans le vide.

On pulvérise finement ce produit et on le laisse, en l'agitant fréquemment, en contact pendant vingt-quatre heures avec de l'alcool absolu; puis on filtre pour séparer la liqueur du résidu insoluble et on lave ce dernier complètement à l'alcool absolu.

On obtient ainsi, d'une part, une liqueur alcoolique (a); d'autre part, un résidu (b).

Le résidu (b) est redissous dans l'alcool à 90° bouillant et, après quatre concentrations successives, il abandonne à quatre reprises différentes des cristaux constitués par de petits grains en forme de choux-fleurs, grains qu'on détache, qu'on sèche et qu'on pèse séparément. On a ainsi quatre portions différentes B, C, D, E.

Quant à la solution (a) dans l'alcool absolu, elle est fortement colorée en brun; après traitement par le noir animal, qui l'a légèrement décolorée, je l'ai abandonnée à elle-même, espérant que par l'évaporation spontanée je pourrais séparer les divers produits

qu'elle pouvait contenir. Mais cette hypothèse ne se vérifia pas et il ne resta finalement dans la capsule contenant primitivement la solution qu'une masse brunâtre, de laquelle je tentai en vain la séparation de produits dont je pouvais la croire formée.

Le résidu fixe obtenu après l'hydratation du gluten me fournit donc six produits que j'ai caractérisés de la façon suivante :

Analyse de A. — Ce produit est formé complètement par la *tyrosine*, ainsi que je l'ai constaté au moyen du réactif de Millon qui, on le sait, se colore en rose avec des traces de ce produit, et par sa forme cristalline. La tyrosine seule, en effet, de tous les acides amidés, cristallise sur le porte-objet du microscope et de sa solution dans l'ammoniaque caustique, en fines aiguilles prismatiques, soit isolées, soit groupées en houppes. La quantité de tyrosine pour cent de résidu fixe a été

Tyrosine..... 3^{re},8

Analyse des cristaux B, C, D, E. — Les quatre cristallisations successives obtenues dans l'alcool à 90° avaient un aspect semblable : c'étaient des grains en forme de choux-fleurs, plus ou moins gros, se résolvant, après écrasement sur le porte-objet du microscope, en petites lamelles cristallines, d'une saveur sucrée. Les quatre produits, chauffés successivement sur une lame de platine, se sublimaient sans résidu en émettant d'abondantes fumées blanches, et leur solution, évaporée sur le porte-objet du microscope, cristallisait en grandes lames aplaties partant d'un centre commun. Ces indications préliminaires me faisaient prévoir l'identité de ces quatre produits avec la leucine caproïque et, dans le but de le reconnaître, je fis, d'une part, le dosage de l'azote sur une portion de chacune des quatre cristallisations et l'analyse complète de la cristallisation D qui était en grains plus gros que les trois autres.

Les chiffres suivants donnent les résultats de mes analyses :

Analyse des cristaux D.

Matière	0,181
Eau.....	0,152
Acide carbonique	0,3595
Matière.....	0,603
Acide sulfurique saturé.....	4 ^e ,5

d'où

Carbone.....		54,30	} pour 100
Hydrogène.....		9,40	
Azote.....		10,60	
Dosage de l'azote dans les	Cristaux B.	Matière.....	0,706
		Acide sulfurique saturé....	5 ^{cc} , 3
		Azote pour 100.....	10,50
	Cristaux C.	Matière.....	0,595
		Acide sulfurique saturé....	4 ^{cc} , 5
		Azote pour 100.....	10,58
	Cristaux E.	Matière.....	0,7267
		Acide sulfurique saturé....	5 ^{cc} , 5
		Azote pour 100.....	10,59

On voit, par ces dosages successifs, que les quatre cristallisations obtenues dans l'alcool à 90° se résolvent en un seul et même composé qui est identique avec la leucine caproïque d'après le Tableau suivant :

	Calculé pour C ⁶ H ¹³ Az O ² .	Trouvé.
Carbone.....	54,90	54,30
Hydrogène.....	9,90	9,40
Azote.....	10,68	10,60

Ces chiffres indiquent, comme l'a d'ailleurs constaté M. Schützenberger, que la leucine caproïque cristallisée en grains donne toujours à l'analyse un déficit d'hydrogène.

Le poids des quatre cristallisations B, C, D, E donnent, pour la leucine caproïque, la quantité suivante :

Leucine caproïque..... 30^{gr} à 35^{gr} pour 100

Étude de la masse restant après l'évaporation de l'alcool absolu.

La masse obtenue après évaporation de l'alcool absolu est fortement colorée en jaune brun; elle est fusible aux environs de 100° et elle se prend par refroidissement en une masse dure et cassante ressemblant à la colle forte : elle est, de plus, très hygrométrique et insoluble dans l'éther.

Abandonnée pendant longtemps sous une cloche avec de l'acide

sulfurique, la solution de cette masse se prend sur les bords en une masse de petits grains.

Après plusieurs purifications destinées à débarrasser ce produit des goudrons qui l'accompagnent, son analyse élémentaire a fourni les résultats suivants :

Matière	0,1805
Eau.....	0,112
Acide carbonique	0,313
Matière	0,604
Acide sulfurique saturé.....	5 ^{ce} ,8

ce qui donne en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^7AzO^2$.
Carbone.....	47,44	47,50
Hydrogène.....	6,83	6,90
Azote.....	13,44	13,80

Cette masse est donc formée par la leucéine $C^4H^7AzO^2$.

Elle forme plus de la moitié du résidu fixe : 65 pour 100 environ.

Il est à remarquer que cette leucéine $C^4H^7AzO^2$ a été signalée par M. Schützenberger parmi les produits de dédoublement de la gélatine et par M. Bleunard dans les produits d'hydratation de l'osséine et l'ichtyocolle : c'est, d'ailleurs, dans une proportion identique à celle où on la rencontre dans le gluten, que cette leucéine a été trouvée dans l'étude des matières albuminoïdes signalées ci-dessus.

Le résidu fixe, obtenu dans ces conditions d'opération au moyen du gluten, ne renferme que des leucines et leucéines avec absence de glucoprotéines. On doit donc en conclure que son hydratation est complète 12 heures au moins après le commencement de la réaction : le gluten est donc à la fois une source importante de leucine caproïque et de leucéine qu'on a entre les mains, et l'on pourra utiliser avec avantage un produit si facile à se procurer lorsqu'on aura besoin d'une quantité importante de l'un ou de l'autre de ces produits.

Réaction générale d'hydratation du gluten total.

Nous serions, dès maintenant, en possession de tous les éléments nécessaires à l'établissement de la réaction générale d'hydra-

tation du gluten, si nous connaissons le poids moléculaire de ce composé. Mais, on le sait, les matières albuminoïdes ne se prêtent pas à ce genre de détermination et nous en sommes réduit, dès lors, à établir ce poids moléculaire en nous aidant de l'hypothèse la plus vraisemblable que l'étude quantitative des produits de décomposition met entre nos mains. Nous serons aidé en cela par l'analyse élémentaire du produit mis en réaction : cette analyse élémentaire, je l'ai faite complète pour le gluten afin d'avoir une base solide sur laquelle je puisse édifier cette première réaction. Dans les autres cas qui vont suivre, j'ai dosé seulement l'élément le plus important, l'azote, et l'on verra, par la suite, que l'accord entre les résultats théoriques et pratiques a été tel que le dosage de cet élément a toujours été suffisant.

Composition élémentaire du gluten.

Matière.....	0,2415
Cendres	0,52 pour 100
Eau.....	0,163
Acide carbonique	0,463
Matière.....	0,510
Acide sulfurique saturé.....	5 ^{cc} ,6

d'où en centièmes :

Carbone.....	52,17
Hydrogène.....	7,50
Azote.....	15,42

Or, l'étude des différents résidus fixes obtenus avec le gluten m'a démontré que la quantité de tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$ que donne le gluten dans sa décomposition varie entre 3,5 et 3,8 pour 100 de matière employée : c'est une quantité un peu supérieure à celle trouvée par M. Schützenberger pour l'albumine de l'œuf; mais il ne s'ensuit pas moins que le raisonnement établi pour cette dernière substance est applicable dans le cas dont il s'agit, c'est-à-dire qu'il est peu probable que plusieurs molécules de gluten soient nécessaires pour donner naissance, par leur dédoublement, à une molécule de tyrosine. Si donc une seule molécule de gluten, de poids moléculaire x , donne naissance à une molécule de tyrosine de poids moléculaire 181, on peut calculer x par la

proportion

$$\frac{3,6}{100} = \frac{181}{x},$$

en admettant 3,6 comme chiffre moyen de tyrosine produite par le dédoublement de 100^{gr} de gluten. D'où

$$x = 5027.$$

Cette relation assigne au gluten un poids moléculaire élevé; mais ce qu'on sait, aujourd'hui, de l'histoire des matières protéiques n'est pas de nature à modifier le résultat ainsi obtenu.

Ceci étant admis, une expression de la forme $C^{246}H^{364}Az^{56}O^{19}$, dont le poids moléculaire est égal à 5004, donne une idée de la formule qu'on peut attribuer au gluten et satisfait aux conditions imposées par l'analyse élémentaire et le dosage de la tyrosine, ainsi qu'on pourra le voir par le Tableau suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{246}H^{364}Az^{56}O^{19}$.
Carbone	52,17	52,00
Hydrogène.....	7,50	7,25
Azote.....	15,42	15,66
Poids moléculaire.....		5004

On va voir d'ailleurs que, sans poser en principe que cette expression est la vraie, elle suffit pour expliquer les résultats pratiques auxquels a conduit la réaction d'hydratation du gluten au moyen de la baryte.

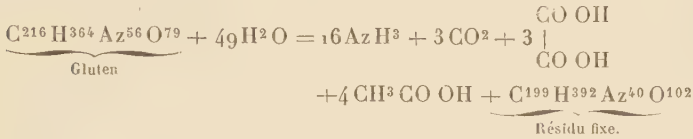
En admettant, comme chiffres de la réaction, les résultats moyens obtenus dans les réactions n° 2 et n° 3, on a :

Azote ammoniacal.....	4,8 à 5,5
Acide carbonique.....	2,88
Acide oxalique.....	5,43
Acide acétique.....	5,20

Si l'on admet comme poids moléculaire du gluten le chiffre 5004, le nombre de molécules des produits précédents mis en liberté par la réaction est le suivant :

	Molécules.
Azote ammoniacal	16
Acide carbonique.....	3
Acide oxalique.....	3
Acide acétique.....	4

On peut ainsi exprimer la réaction générale au moyen de l'équation



Ce résultat n'est pas fortuit, et le Tableau suivant indiquera que la vérification pratique est aussi complète qu'il est possible dans une réaction de ce genre.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{216} \text{H}^{364} \text{Az}^{56} \text{O}^{79}$.
Azote ammoniacal.....	4,8 à 5,5	4,50
Acide carbonique.....	2,88	2,64
Acide oxalique.....	5,43	5,40
Acide acétique.....	5,20	4,80
Poids du résidu fixe.....	95 à 96	99

Composition élémentaire du résidu fixe.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{199} \text{H}^{392} \text{Az}^{40} \text{O}^{102}$.
Carbone.....	48,20	48,02
Hydrogène.....	8,05	7,90
Azote.....	10,90	11,20

Forme et hydratation du noyau du gluten.

L'étude de l'équation précédente conduit donc à reconnaître que, ainsi que je l'ai expliqué antérieurement, pour l'albumine de l'œuf, le nombre de molécules d'eau fixées pendant la réaction se partage en deux parties : l'une donne naissance aux acides carbonique, oxalique, acétique et à l'ammoniaque, l'autre se fixe sur un noyau spécial pour donner naissance au résidu fixe.

Or, le nombre des molécules d'eau fixées par les groupements spéciaux qui donnent naissance aux quatre premiers termes du second membre de l'équation est certainement égal au nombre des molécules d'ammoniaque mises en liberté. D'autre part, le nombre des atomes d'azote du noyau est naturellement égal au nombre des atomes d'azote du résidu fixe; si l'on tient compte que l'hydratation de l'urée ne demande que la fixation d'une molé-

cule d'eau pour la mise en liberté de deux molécules d'ammoniaque :

1° Le nombre des molécules d'eau fixées par le noyau sera égal à la différence entre le chiffre total des molécules d'eau indiqué par l'équation et le chiffre des molécules d'ammoniaque diminué du nombre servant de facteur à l'acide carbonique rendu libre par la réaction, soit, dans le cas actuel,

$$49 - (16 - 3) = 36 \text{ molécules d'eau fixées sur le noyau.}$$

2° La formule du noyau sera donnée par conséquent par l'opération suivante :



$$- [(16 Az H^3 + 3 CO^2 + 3 C^2 O^4 H^2 + 4 C^2 H^4 O^2) - (16 H^2 O - 3 H^2 O)],$$

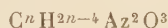
ce qui donne une expression égale à



et, en simplifiant,



soit une expression de la forme

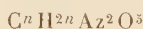


avec un léger excès d'oxygène.

Le résidu fixe, après simplification, donne une expression égale à

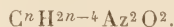


soit une formule égale à



également avec un peu d'oxygène en excès.

Constatons, pour le moment, que M. Schützenberger a assigné à l'albumine de l'œuf, pour forme générale du noyau, une expression de la forme



Le noyau du gluten diffère donc, comme forme, du noyau de l'albumine de l'œuf par un excès d'oxygène. Comme nous allons voir cette différence se poursuivre continuellement jusqu'à la fin de cette étude, je n'en rechercherai pas maintenant les causes, me réservant de les développer dans le Chapitre qui servira de conclusions générales à ce Travail.

Pour l'instant, je me contenterai de dire que l'hydratation du gluten se passe comme si son noyau fixait autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote⁷ (théorie 40 — trouvé 36) en vertu de l'équation



En résumé, le gluten, l'albumine de l'œuf et ses congénères, traités à température élevée par la baryte et en vase clos, donnent naissance à des produits similaires : ammoniacque, acides carbonique, oxalique et acétique, et à un résidu fixe composé également d'éléments semblables, tyrosine, leucines et leucéines. Mais, dans le gluten, la quantité d'ammoniacque dosée après la réaction est toujours supérieure à la quantité calculée au moyen des proportions dosées d'acides carbonique et oxalique. C'est ce dernier fait qu'il convient de retenir, jusqu'à nouvel ordre, parce qu'il aidera à trouver plus tard l'explication des différences observées plus haut entre la constitution moléculaire du gluten et la constitution moléculaire des matières albuminoïdes extraites des tissus animaux.

II. — Séparation de la caséine et de la fibrine végétales.

J'ai rappelé, dans l'étude préliminaire précédente, que le gluten, sous l'influence de l'alcool, peut se séparer en deux parties principales : l'une insoluble, c'est la *gluten-caséine*; l'autre soluble, au contraire, dans ce réactif, c'est la *gluten-fibrine* ou fibrine végétale.

Ces deux produits ont été découverts par Ritthausen qui conseille de les préparer par digestion du gluten frais, très divisé, avec des solutions alcooliques marquant d'abord 60°, puis 80-85°, employées en grand excès et tant qu'il se dissout quelque chose. La gluten-fibrine est obtenue après distillation de l'alcool; quant au résidu insoluble, il constitue la gluten-caséine. On purifie cette dernière par dissolution dans une solution alcaline faible, précipitation par l'acide acétique et lavage du précipité, successivement, à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis enfin dessiccation du produit sur l'acide sulfurique.

Cette méthode de séparation est longue et difficile; elle est im-

praticable lorsqu'on a besoin immédiatement de quantités importantes de ces produits, et j'ai dû chercher à la simplifier lorsque j'ai abordé cette question par le côté spécial auquel je me suis placé.

Je savais déjà, par les remarques de M. Aimé Girard, que lorsqu'on sèche le gluten à une température qui ne dépasse pas 40°, il ne perd pas ses propriétés et qu'un court contact avec l'eau suffit pour lui faire reprendre son état agglutinatif. En me basant sur ce fait que l'albumine de l'œuf ne commence à se modifier qu'à une température supérieure à 60°, j'ai été amené à penser que je ne modifierais pas les caractères des glutens fibrine et caséine, en substituant, dans leur extraction, l'alcool chaud à l'alcool froid et, après quelques tâtonnements, je m'en suis tenu au mode opératoire suivant qui donne très rapidement la solution du problème posé.

Tout d'abord et afin de le purifier, le gluten frais, divisé en morceaux de la grosseur d'un petit pois, est introduit, à raison de 300 grammes, dans un litre d'une solution contenant de 2 à 3 grammes de potasse. On agite fréquemment et, au bout de quelques heures, la dissolution du gluten est complète, sauf quelques produits, amidon et matières émulsives, qui communiquent à la liqueur une couleur opaline et un toucher huileux. On filtre à la trompe sur un entonnoir en biscuit ou une bougie Chamberland : la filtration est assez rapide, à la condition de nettoyer, de temps en temps, le filtre dont la surface se recouvre de produits gélatineux qui empêchent la pénétration du liquide.

La liqueur filtrée est précipitée par l'acide acétique en léger excès. On reprécipite ainsi tout le gluten sous forme d'une matière blanche, poreuse, qui tombe rapidement sur le fond du vase dans lequel on opère.

On lave complètement à l'eau par décantation et l'on égoutte le produit sur un entonnoir. On l'introduit ensuite dans un ballon avec de l'alcool à 85° et on le maintient à la température de 60° en agitant fréquemment. On filtre ensuite sur un entonnoir à filtrations chaudes et on lave complètement sur le filtre avec de l'alcool chaud.

Le résidu insoluble, lavé à l'éther et desséché ensuite à basse température, constitue la gluten-caséine.

La liqueur alcoolique, débarrassée par distillation de la majeure

partie de son alcool, est précipitée par l'éther. On obtient ainsi une matière blanche floconneuse, qu'on sépare par le filtre et qu'après lavage à l'éther on dessèche ensuite en dessous de 40°. Le produit obtenu est la gluten-fibrine.

La gluten-caséine est une poudre d'un blanc jaunâtre qui, après un contact même prolongé avec de l'eau, s'y conserve intacte.

La gluten-fibrine se présente, au contraire, comme une poudre d'un beau jaune d'or, d'aspect vitreux : lorsque cette poudre est placée dans l'eau, on voit chaque grain se gonfler, devenir transparent, puis se souder à son voisin, si bien qu'au bout d'un certain temps, on n'a plus, dans le récipient, qu'une masse analogue à une masse gélatineuse gonflée par l'eau.

Ces propriétés indiquent nettement que c'est à la fibrine végétale que le gluten doit ses propriétés agglutinatives, la caséine venant lui donner en même temps de la solidité, jouant le même rôle physique que la matière inerte dans la fabrication d'un mastic résistant.

J'ai constaté ces faits dès le début de l'année 1892; ils ont été confirmés depuis par MM. Osborne et Worhees (¹) qui ont fait, en Amérique, une étude complète des protéines du blé et de l'orge. Ces auteurs attribuent à ce qu'ils appellent la *gluténine* ou gluten-caséine une teneur en azote égale à 17,49 pour 100, et à la *gliadine* ou gluten-fibrine une proportion d'azote égale à 17,66 pour 100. Or ces deux substances existent en proportions un peu différentes dans le gluten, et les échantillons de gluten renferment 18 pour 100 d'azote, étant fort rares en France; ces chiffres me paraissent trop élevés ou, du moins, ne doivent pas être admis comme indiquant la composition fixe des glutens fibrine et caséine. Il est beaucoup plus rigoureux d'admettre que la proportion d'azote contenue dans ces substances varie avec la proportion du même élément contenue dans le gluten qui a servi à leur préparation.

Les chiffres suivants vont d'ailleurs donner une explication nette de ces observations.

Le gluten, qui a servi à la fois à la réaction que j'ai développée précédemment et à la préparation de la caséine et de la fibrine

(¹) *Annual report of the Connecticut agric. Experiment station for 1892.*

végétales, contenait

Azote 15,42 pour 100

Traité de la façon que j'ai indiquée plus haut, ce gluten a fourni des quantités à peu près égales de produits dont la teneur en azote était de

Gluten-caséine..... 16,70 pour 100

Gluten-fibrine 13,60 pour 100

Or, si l'on fait abstraction des matières émulsionnées dans la solution alcaline étendue, matières dont la nature azotée n'est pas douteuse, mais qui forment une faible proportion du produit initial, on peut, par un calcul facile, chercher la composition azotée du gluten mis en œuvre. On trouve ainsi :

Azote calculé..... 15,75 pour 100

Azote trouvé 15,42 pour 100

Ces chiffres démontrent péremptoirement la corrélation qui existe entre les quantités d'azote contenues dans le gluten et dans ses composants et indiquent qu'on pourrait commettre de graves erreurs si l'on ne faisait pas soi-même l'analyse des produits préparés avant d'étudier les réactions auxquelles ils doivent servir.

Ces restrictions étant admises, nous sommes maintenant en mesure d'étudier la réaction de la baryte sur les glutens caséine et fibrine et de comparer ensuite les résultats obtenus à ceux que nous a déjà fournis l'hydratation du gluten total.

III. — Action de la baryte sur la gluten-caséine.

La gluten-caséine, que j'ai mise en contact avec la baryte, avait donné à l'analyse, pour l'azote, les résultats suivants :

Matière..... 0,513

Acide sulfurique saturé..... 6^{cc}, 1

Azote..... 16,70 pour 100

La réaction a été conduite, dans ce cas et dans tous ceux qui vont suivre, comme je l'ai indiqué précédemment pour le gluten total; les méthodes analytiques ont été également les mêmes. Je

me contenterai donc, dès maintenant, d'énumérer les résultats obtenus dans chaque cas et à les interpréter.

100^{gr} de gluten-caséine séchée à 110° ont été chauffés avec 300^{gr} de baryte à 200° pendant 120 heures. On a obtenu :

Azote ammoniacal	5,31
Carbonate de baryte	13,50
Oxalate de baryte	15,60
Acide acétique.....	4,30

ce qui donne :

Azote ammoniacal.....	5,31
Acide carbonique.....	3,01
Acide oxalique.....	6,24
Acide acétique.....	4,30
Azote ammoniacal calculé	3,82

Dans ce cas, c'est encore, comme pour le gluten, aux mêmes produits que l'hydratation des groupements spéciaux nous conduit; d'ailleurs, comme dans le cas précédent, la quantité d'ammoniaque calculée au moyen des quantités dosées d'acides carbonique et oxalique est encore inférieure de $5,31 - 3,82 = 1,49$ pour 100 à la quantité d'ammoniaque dosée après la réaction.

Les sels de baryte contenaient également une matière organique huileuse à la température d'ébullition de l'eau et dont le poids, ajouté à celui de la masse pesée après séparation de la baryte et distillation dans le vide, a donné pour poids total du résidu fixe 96 pour 100.

La composition centésimale de ce résidu fixe, correction faite des cendres, est donnée par les analyses suivantes :

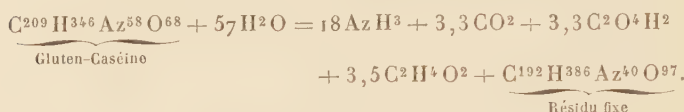
Matière.....	0,1965
Eau.....	0,1455
Acide carbonique.....	0,347
Matière.....	0,560
Acide sulfurique saturé.....	4 ^{cc} ,6

d'où en centièmes :

Carbone.....	48,10
Hydrogène.....	8,20
Azote.....	11,60

On le voit, comme pour le gluten, le rapport entre les quantités de carbone et d'hydrogène du résidu fixe est une expression de la forme $C^n H^{2n}$.

Tous ces résultats sont renfermés dans l'équation suivante :



Le premier membre de l'équation donne, pour la teneur en azote de la gluten-caséine,

	Trouvé.	Calculé pour $C^{209} H^{346} Az^{58} O^{68}$.
Azote.....	16,70	17,00

Dans le second membre, les chiffres trouvés pour la composition centésimale du résidu fixe au moyen de la formule $C^{192} H^{386} Az^{40} O^{97}$ sont d'accord avec ceux de l'analyse, ainsi que l'indique la comparaison suivante :

Composition élémentaire du résidu fixe.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{192} H^{386} Az^{40} O^{97}$.
Carbone.....	48,10	48,00
Hydrogène.....	8,20	8,04
Azote.....	11,60	11,60

Enfin, les quantités d'ammoniaque, d'acides carbonique, oxalique, acétique, calculées au moyen de cette équation, satisfont aux conditions pratiques déterminées après la réaction, ainsi qu'on le voit ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{209} H^{346} Az^{58} O^{68}$.
Azote ammoniacal.....	5,31	5,30
Acide carbonique.....	3,01	3,05
Acide oxalique.....	6,24	6,24
Acide acétique.....	4,30	4,41
Poids du résidu fixe.....	96	100

Je n'ai pas fait l'analyse immédiate du résidu fixe ; cette analyse est, dans ce cas, absolument inutile après ce que j'ai dit de la composition immédiate du résidu fixe obtenu avec le gluten total. On conçoit que les termes tyrosine, leucine, leucéine se seraient encore rencontrés dans ce cas. Comme ce n'est pas dans la discus-

sion de cette partie de la réaction qu'on pourra être éclairé sur la différence entre la constitution moléculaire du gluten et de l'albumine de l'œuf, une telle analyse ne nous apprendrait plus rien, et c'est pour cela que je l'ai négligée.

Forme et hydratation du noyau de la gluten-caséine.

L'examen de la réaction précédente conduit encore à conclure que la quantité d'eau totale fixée sur la gluten-caséine se partage en deux parties : l'une donne naissance, par l'hydratation de groupements spéciaux, à l'ammoniaque et aux acides carbonique, oxalique et acétique; l'autre vient se fixer sur un noyau spécial, qui est le noyau de la gluten-caséine, pour donner naissance au résidu fixe.

D'après ce que j'ai dit pour le gluten total, la forme générale de ce noyau sera donnée par la différence

$$\text{C}^{209}\text{H}^{346}\text{Az}^{58}\text{O}^{68} - [(\text{18 AzH}^3 + 3,3 \text{CO}^2 + 3,3 \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 - 3,5 \text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2) - (\text{18 H}^2\text{O} - 3,3 \text{H}^2\text{O})]$$

ou

$$\text{C}^{192}\text{H}^{301}\text{Az}^{40}\text{O}^{56},$$

ce qui donne, en simplifiant,

$$\text{C}^{9,6}\text{H}^{15}\text{Az}^2\text{O}^{2,8},$$

soit une expression de la forme

$$\text{C}^n\text{H}^{2n-4}\text{Az}^2\text{O}^3,$$

avec un léger déficit d'oxygène.

La formule du résidu fixe $\text{C}^{192}\text{H}^{386}\text{Az}^{40}\text{O}^{97}$ simplifiée devient

$$\text{C}^{9,6}\text{H}^{19,2}\text{O}^{4,8},$$

soit une expression de la forme

$$\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{Az}^2\text{O}^5,$$

avec également un léger déficit d'hydrogène.

Le nombre des molécules d'eau fixées sur le noyau est égal à $57 - 14,7 = 42$. Or, le nombre des atomes d'azote du noyau est égal à 40, et ici, comme dans le gluten total, le nombre des molé-

cules d'eau fixées par le noyau est encore égal au nombre des atomes d'azote.

L'équation générale de la réaction est encore une expression de la forme



Ainsi que l'étude précédente le prouve, la gluten-caséine se comporte, sous l'influence de la baryte, comme le gluten dont elle provient; la forme de son noyau est la même, et dans l'hydratation des groupements spéciaux, la quantité d'ammoniaque mise en liberté est supérieure à la quantité calculée au moyen des proportions d'acides carbonique et oxalique dosées après la réaction.

Je signale, comme je l'ai fait pour le gluten, cette observation, à la fin de cette partie spéciale, parce que cette rupture d'équilibre des équations posées antérieurement est capitale et trouvera son explication à la fin de ce Travail.

IV. — Action de la baryte sur la gluten-fibrine.

Étudions maintenant la partie relative à l'action de la baryte sur la gluten-fibrine préparée par la méthode que j'ai indiquée ci-dessus. Ce produit a donné à l'analyse une quantité d'azote mentionnée ci-dessous :

	Matière séchée à 110°.....	0,495
	Acide sulfurique saturé.....	4 ^{cc} ,8
d'où	Azote pour 100.....	13,6

La réaction, conduite toujours d'après les mêmes principes, a porté sur les quantités suivantes :

Gluten-caséine séchée à 110°.....	100 ^{gr}
Baryte.....	300 ^{gr}
Température de chauffage.....	200°
Durée du chauffage.....	115 ^b

L'analyse a révélé les produits ultimes dans les proportions suivantes :

Azote ammoniacal.....	4,70
Carbonate de baryte.....	17,10
Oxalate.....	10,60
Acide acétique.....	5,05

ce qui correspond à

Azote ammoniacal.....	4,70
Acide carbonique.....	3,82
Acide oxalique.....	4,24
Acide acétique.....	5,05
Azote ammoniacal calculé.....	3,90

Comme dans les deux cas précédents, l'hydratation des groupements spéciaux conduit encore aux mêmes produits : ammoniac, acides carbonique, oxalique et acétique ; mais les proportions des deux premiers acides sont différentes : l'acide carbonique est en quantité plus grande et l'acide oxalique, au contraire, en quantité plus faible que pour le gluten total et la gluten-caséine. Toutefois, dans le cas qui nous occupe comme dans les cas précédents, la quantité d'azote ammoniacal trouvée est encore supérieure de (4,70 — 3,9) soit près de 1 pour 100 à la quantité calculée au moyen des doses d'acides carbonique et oxalique révélées par l'analyse.

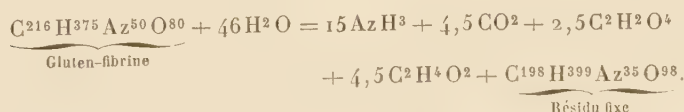
Le poids du résidu fixe, après addition de la matière organique rencontrée et dosée comme précédemment dans les sels de baryum insolubles, a été trouvé égal à 95^{gr}. Sa composition élémentaire est donnée par les chiffres suivants :

Matière.....	0,193
Acide carbonique.....	0,343
Eau.....	0,140
Matière.....	0,489
Acide sulfurique saturé.....	3 ^{cc} , 3

d'où en centièmes :

Carbone.....	48,40
Hydrogène.....	8,05
Azote.....	9,50

Le rapport entre les quantités de carbone et d'hydrogène est donc encore ici une expression de la forme $C^n H^{2n}$. L'équation suivante rend compte de tous ces résultats :



Les résultats calculés au moyen de cette équation satisfont aussi nettement que possible aux résultats donnés par la réaction, ainsi qu'on peut le voir ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{216} H^{375} Az^{50} O^{80}$.
Gluten-fibrine : azote.....	13,60	14,10

Le second membre permet de calculer les chiffres correspondant à l'hydratation des groupements spéciaux. Le Tableau suivant donne la comparaison entre la théorie et l'observation :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{216} H^{375} Az^{50} O^{80}$.
Azote ammoniacal.....	4,70	4,30
Acide carbonique.....	3,82	4,00
Acide oxalique.....	4,24	4,50
Acide acétique.....	5,05	5,40
Poids du résidu fixe.....	95	97,6

Enfin, en ce qui concerne le résidu fixe, on a les relations suivantes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{198} H^{399} Az^{35} O^{98}$.
Carbone.....	48,40	49,10
Hydrogène.....	8,05	8,20
Azote.....	9,50	10,10

Pour les mêmes raisons que j'ai indiquées dans le cas de la gluten-caséine, je n'ai pas fait la séparation des produits composant le résidu fixe, qu'on aurait certainement trouvés de la même nature que ceux obtenus avec le gluten total.

Forme et hydratation du noyau de la gluten-fibrine.

La réaction précédente prouve encore que la quantité d'eau fixée totalement se partage en deux parties : l'une donne naissance à l'ammoniaque et aux acides carbonique, oxalique et acétique ; l'autre se fixe sur un noyau spécial dont la formule est donnée par la différence

$$C^{216} H^{375} Az^{50} O^{80} - [(15 Az H^3 + 4,5 CO^2 + 2,5 C^2 H^2 O^4 + 4,5 C^2 H^4 O^2) - (15 H^2 O - 4,5 H^2 O)]$$

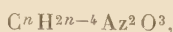
ou



ou, en simplifiant,



soit une expression de la forme



avec un excès d'oxygène un peu plus grand que pour le gluten total.

La formule du résidu fixe



simplifiée donne



soit une expression de la forme



avec un excès d'oxygène également plus élevé que pour le gluten total.

Le nombre des molécules d'eau fixées sur le noyau est donné par la différence

$$46 - (15 - 4,5) = 35,5;$$

le nombre des atomes d'azote du noyau étant de 35, il fixe donc aussi un nombre de molécules d'eau égal au nombre des atomes d'azote qu'il contient. La réaction générale d'hydratation de la gluten-fibrine est donc encore une expression de la forme



La gluten-fibrine se comporte donc, sous l'action de la baryte, comme le gluten total et la gluten-caséine et, ainsi que je l'ai fait remarquer pour ces deux derniers produits, la réaction que je viens d'étudier donne naissance à une quantité d'ammoniaque supérieure à la quantité calculée au moyen des proportions dosées d'acides carbonique et oxalique.

V. — Observations générales sur l'hydratation des matières albuminoïdes de la série du gluten.

Avant de terminer ce premier Chapitre, il n'est pas inutile de mettre en parallèle, dans le Tableau suivant, les chiffres relatifs au

dédoublément des gluten, gluten-caséine et gluten-fibrine. On aura ainsi sous les yeux toutes les données sur lesquelles je serai obligé de revenir lors de la conclusion générale de ce Travail.

1° *Hydratation des groupements spéciaux.*

	Gluten		
	total.	caséine.	fibrine.
Azote ammoniacal dosé.....	5,50	5,31	4,70
Acide carbonique.....	2,88	3,01	3,82
Acide oxalique.....	5,43	6,24	4,24
Acide acétique.....	5,20	4,30	5,05
Azote ammoniacal calculé..	3,52	3,82	3,90

2° *Quantité et composition élémentaire des différents résidus fixes.*

	Gluten		
	total.	caséine.	fibrine.
Poids du résidu fixe.....	96	96	95
Carbone.....	48,20	48,10	48,40
Hydrogène.....	8,05	8,20	8,05
Azote.....	10,90	11,60	9,50

3° *Formules comparatives des produits initiaux, des noyaux et des résidus fixes.*

Formules des	{	Gluten total.....	C ²¹⁶ H ³⁶⁴ Az ⁵⁶ O ⁷⁹
		Gluten-caséine.....	C ²⁰⁹ H ³⁴⁶ Az ⁵⁸ O ⁶⁸
		Gluten-fibrine.....	C ²¹⁶ H ³⁷⁵ Az ⁵⁰ O ⁸⁰
Formules des noyaux des	{	Gluten total.....	C ¹⁹⁹ H ³²⁰ Az ⁴⁰ O ⁶⁶ ou C ¹⁰ H ¹⁶ Az ² O ^{3,3}
		Gluten-caséine...	C ¹⁹² H ³⁰¹ Az ⁴⁰ O ⁵⁶ ou C ^{9,6} H ¹⁵ Az ² O ^{2,8}
		Gluten-fibrine....	C ¹⁹⁸ H ³³⁴ Az ³⁵ O ⁶³ ou C ^{11,4} H ¹⁹ Az ² O ^{3,6}
Forme générale des noyaux ..		$C^n H^{2n-4} Az^2 O^3$	
Formules des résidus fixes des	{	Gluten total.....	C ¹⁹⁹ H ³⁹² Az ⁴⁰ O ¹⁰² ou C ¹⁰ H ²⁰ Az ² O ^{5,1}
		Gluten-caséine...	C ¹⁹² H ³⁸⁶ Az ⁴⁰ O ⁹⁷ ou C ^{9,6} H ^{19,2} Az ² O ^{4,8}
		Gluten-fibrine....	C ¹⁹⁸ H ³⁹⁹ Az ³⁵ O ⁹⁸ ou C ^{11,4} H ^{22,8} Az ² O ^{5,6}
Forme générale des résidus fixes.		$C^n H^{2n} Az^2 O^5$	

4° *Hydratation des noyaux.*

	Nomb ^r .	
	des atomes d'azote du noyau.	des molécules d'eau fixé.
Gluten total.....	40	36
Gluten-caséine.....	40	42
Gluten-fibrine.....	35	34

5° *Réaction générale de l'hydratation des noyaux dans les trois cas.*

$$x(C^u H^{2n-4} Az^2 O^3 + 2x H^2 O) = x(C^n H^{2n} Az^2 O^5).$$

Les observations suggérées par l'étude de ce Tableau peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Pendant l'action hydratante de la baryte sur le gluten total, chacun des deux produits composants principaux, gluten-caséine et gluten-fibrine, fonctionne comme s'il était seul. En effet, en ce qui concerne l'hydratation des groupements spéciaux, la composition et la formule du résidu fixe, la formule générale des noyaux, les nombres trouvés pour le premier sont très sensiblement moyens proportionnels entre les nombres trouvés pour le second ; ce résultat était prévu après les remarques que j'ai exposées précédemment, mais il reçoit ainsi une confirmation irréfutable.

2° En ce qui concerne l'hydratation des groupements spéciaux, dans les trois cas, les quantités d'azote ammoniacal trouvées sont supérieures aux quantités correspondantes d'acides carbonique et oxalique mises en liberté.

3° Dans les trois cas, la forme générale du noyau et du résidu fixe est la même et le noyau fixe autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote.

Il résulte de ces observations générales que le gluten, les glutens fibrine et caséine, donnant naissance à une même réaction d'hydratation, ont une constitution moléculaire initiale analogue.

J'essayerai, dans la suite de ce Travail, de déterminer en quoi cette constitution moléculaire peut différer de celle trouvée par M. Schützenberger pour les matières protéiques animales.

CHAPITRE III.

ACTION DE LA BARYTE SUR LA LÉGUMINE ET L'ALBUMINE VÉGÉTALE.

La légumine et l'albumine, qui ont servi à l'étude de l'action hydratante de la baryte, ont été extraites des pois cassés secs. Les pois, réduits en menue farine par un passage au moulin, ont été mis en digestion avec de l'eau distillée pendant quelques heures. Les liqueurs obtenues, d'une part, par filtration directe à travers un tamis fin, d'autre part, après passage à la presse des résidus restés sur le tamis, ont été abandonnées au repos pendant quelque temps et filtrées ensuite au papier. Les solutions claires ont été ensuite précipitées par l'acide acétique pour obtenir la légumine. Celle-ci, séparée par le filtre, a été lavée à l'alcool, puis au mélange d'alcool et d'éther et enfin séchée à basse température : elle se présente alors sous la forme d'une poudre blanche, légèrement grisâtre.

Quant aux liqueurs acétiques, séparées de la légumine, elles ont été portées à l'ébullition et l'albumine, coagulée dans ces conditions, a été réunie sur un filtre, lavée à l'alcool, puis au mélange d'alcool et d'éther, et enfin desséchée à basse température. Elle se présente alors, comme la légumine, sous la forme d'une poudre blanche, légèrement grisâtre.

J'ai dosé, dans les produits ainsi obtenus, l'azote, les cendres et l'acide phosphorique, ainsi que l'indiquent les résultats suivants :

Légumine.

Matière.....	0,495
Acide sulfurique saturé.....	5 ^{cc} ,2
Cendres.....	0,91 pour 100
Acide phosphorique.....	0,53 »
Azote.....	14,86 »

Albumine végétale.

Matière.....	0,565
Acide sulfurique saturé.....	5 ^{cc} ,6
Cendres.....	0,82 pour 100
Acide phosphorique.....	0,44 »
Azote.....	14,00 »

Les chiffres, qui indiquent ici la composition centésimale de la légumine et de l'albumine végétale en matières minérales et acide phosphorique, diffèrent notablement de ceux donnés par Ritthausen relativement aux mêmes produits. Ce dernier indique, en effet, pour la légumine, une quantité de cendres d'environ 3,6 pour 100 et, pour l'albumine végétale, une quantité variant entre 2,6 et 4,6 pour 100.

I. — Action de l'hydrate de baryte sur la légumine.

Lorsqu'on soumet la légumine à l'action de la baryte, à la température de l'ébullition, sous la pression ordinaire, on remarque qu'après deux heures de traitement 2 pour 100 de l'azote total sont déjà transformés en ammoniacal alors qu'il n'apparaît encore que des traces de carbonate et d'oxalate de baryte.

Ce point étant établi, j'ai, dans deux expériences successives, soumis la légumine, sous pression, à l'action de quantités variables de baryte.

1° Dans la première expérience, j'ai chauffé à la température de 200°, pendant 48^h, avec trois parties de baryte, 100^{gr} de légumine.

J'ai obtenu ainsi :

Azote ammoniacal.....	4,84 pour 100
Carbonate de baryte.....	15,90
Oxalate de baryte.....	29,20
Acide acétique.....	6,47

ce qui correspond à

Azote ammoniacal.....	4,84 pour 100
Acide carbonique....	3,55
Acide oxalique.....	11,68
Acide acétique.....	6,47
Azote ammoniacal calculé.....	5,97

2° Dans la deuxième expérience, j'ai chauffé à la température de 200°, pendant 78^h, 100^{gr} de légumine avec 5 parties de baryte.

J'ai obtenu ainsi :

Azote ammoniacal.....	5,06 pour 100
Carbonate de baryte.....	20,80
Oxalate de baryte.....	31,90
Acide acétique.....	6,68

ce qui correspond à

Azote ammoniacal.....	5,06 pour 100
Acide carbonique.....	4,64
Acide oxalique.....	12,76
Acide acétique.....	6,68
Azote ammoniacal calculé.....	6,80

Si l'on compare entre eux les chiffres obtenus dans ces deux expériences, il est facile de s'apercevoir que les quantités d'ammoniaque (4,84 et 5,06) sont si peu différentes que certainement la réaction est complète dans la première expérience, la seconde, au contraire, étant poussée beaucoup plus loin, ainsi qu'on le voit par l'augmentation des acides carbonique et oxalique.

C'est donc en analysant les chiffres de la première expérience que nous allons tirer les conclusions relatives à la réaction d'hydratation de la légumine.

Ainsi que ces réactions l'indiquent, c'est encore aux mêmes produits de dédoublement : ammoniacque, acides carbonique, oxalique et acétique, qu'aboutit l'hydratation des groupements spéciaux. Mais, dans le cas de la légumine, si l'on calcule la quantité d'azote ammoniacal correspondant aux quantités des acides carbonique et oxalique produites, le rapport observé tout à l'heure pour les albuminoïdes de la famille du gluten change de signe. En effet, la quantité d'azote transformée en ammoniacque a été trouvée égale à 4,84, tandis que le calcul indique 5,97. L'expérience indique une différence d'environ 1 pour 100 en moins par rapport à la théorie. On verra plus loin que la même observation se représente dans l'action de l'hydrate de baryte sur l'albumine végétale.

L'étude du dédoublement de cette nouvelle classe de matières protéiques végétales m'ayant conduit à une observation différente de celle où m'avait conduit l'examen du gluten et de ses congénères caséine et fibrine, j'ai dû, dans ce cas comme dans l'autre, rechercher les causes de ce nouveau mode de réaction, différent

encore de celui indiqué par M. Schützenberger pour les matières albuminoïdes végétales.

Dans la suite de ce Travail, j'indiquerai les réactions nouvelles que j'ai dû opérer pour élucider ces questions. Ces réactions nouvelles m'ont conduit à soupçonner, dans les sels barytiques obtenus avec la légumine et l'albumine végétale, l'existence de l'acide succinique en quantité assez notable pour qu'on pût peut-être le doser, alors que dans les études faites sur l'albumine de l'œuf, et en opérant sur des quantités importantes de ce produit, M. Schützenberger n'avait fait qu'entrevoir, à l'état de traces, l'existence de ce composé.

Un examen analytique spécial des composés barytiques obtenus m'a permis, en effet, d'isoler le succinate de baryte produit pendant la réaction. Mais, ainsi que je le démontrerai plus loin, la quantité de ce sel formée pendant le dédoublement n'est pas supérieure à une molécule pour une molécule de matière protéique mise en œuvre : j'ai donc pu, tout en signalant dès maintenant la formation de l'acide succinique, en faire abstraction quantitative-ment dans les résultats analytiques qui vont suivre.

Si on compare les chiffres indiquant pour le gluten et la légumine, dans les mêmes conditions d'expérience, les quantités d'acides carbonique et oxalique formées par le dédoublement, on trouve que, dans ce dernier cas, ils sont notablement supérieurs aux premiers. Comme le carbone emporté par ces acides provient exclusivement de la matière protéique mise en expérience, il y avait lieu de penser, *a priori*, que la quantité de résidu fixe produite par la légumine devait être nécessairement inférieure à celle produite dans le cas du gluten. En effet, le poids du résidu fixe a été trouvé égal à 90 pour 100 seulement de la matière initiale.

On n'a pas rencontré, dans ce cas, la matière grasse fusible à 100° qui a été signalée précédemment dans les sels barytiques provenant de la réaction sur les différents glutens.

L'analyse élémentaire a donné, après correction des cendres :

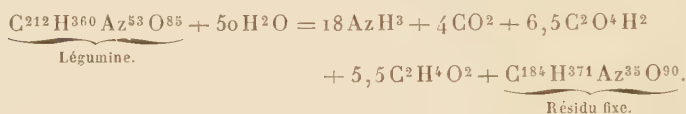
Matière	0,160
Eau	0,117
Acide carbonique	0,285
Matière	0,491
Acide sulfurique saturé	3 ^{es} 8

d'où

Carbone	48,50
Hydrogène	8,10
Azote	10,83

Dans le cas actuel, comme on peut s'en apercevoir par un simple calcul, le rapport entre les proportions centésimales de carbone et d'hydrogène conduit encore à une expression de la forme $C^n H^{2n}$. C'est ce que nous avons toujours vu jusqu'ici, et pour les matières protéiques animales et pour le gluten et ses congénères.

Si, maintenant, nous essayons d'interpréter ces résultats, nous sommes conduit à une expression de la forme suivante :



Le premier membre de cette équation donne, en ce qui concerne la teneur en azote de la légumine, les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{212} H^{360} Az^{53} O^{85}$.
Azote.....	14,86	14,80

L'étude des relations analytiques indiquées par le second membre de l'équation se divise en deux parties :

D'une part, la composition centésimale du résidu fixe, déduite de la forme $C^{184} H^{371} Az^{35} O^{90}$ satisfait aux conditions de l'expérience, ainsi que le démontre le Tableau suivant :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{184} H^{371} Az^{35} O^{90}$.
Carbone	48,50	48,90
Hydrogène	8,10	8,20
Azote.....	10,83	10,86
Poids du résidu fixe.....	90 ^{gr}	90 ^{gr}

D'autre part, les quantités calculées d'azote ammoniacal, d'acides carbonique, oxalique et acétique satisfont aux conditions expérimentales, ainsi que les chiffres suivants l'indiquent :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{212} H^{360} Az^{53} O^{85}$.
Azote ammoniacal.....	4,84-5,06	5,04
Acide carbonique	3,55	3,52
Acide oxalique.....	11,68	11,70
Acide acétique.....	6,47	6,60

Ainsi qu'on le voit pour la légumine, l'hydratation des groupements spéciaux, sauf les quantités numériques, conduit à une équation analogue à celle donnée par le gluten et l'albumine de l'œuf.

D'un autre côté, la réaction effectuée par M. Bleunard, réaction sur laquelle je reviendrai tout à l'heure, et l'étude qu'il a faite sur le résidu fixe obtenu, l'ont conduit à reconnaître, dans ce résidu, un mélange de tyrosine, d'alanine et de différentes glucoprotéines, ainsi que l'indique le Tableau suivant :

Tyrosine.....	3 pour 100
Glucoprotéine $C^{10}H^{20}Az^2O^4$ et butalanine.....	31
Glucoprotéine $C^9H^{18}Az^2O^4$	15
Glucoprotéine $C^7H^{14}Az^2O^4$ et alanine....	51

Sous l'action hydratante de la baryte, la légumine donne donc naissance aux mêmes produits ultimes que les matières albuminoïdes animales et le gluten. La différence signalée consiste simplement dans le rapport entre la quantité d'azote ammoniacal trouvée et la quantité calculée au moyen des doses observées d'acides carbonique et oxalique, rapport trouvé inférieur à l'unité dans le cas actuel, tandis qu'il est égal à l'unité pour les matières protéiques animales et supérieur pour les différents glutens.

Je rechercherai, dans la suite de ce Travail, l'explication de ce fait important.

Forme et hydratation du noyau de la légumine.

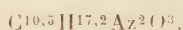
Si l'on applique à la légumine le raisonnement que nous avons tenu pour les différents glutens, et si nous reconnaissons de même que la quantité d'eau fixée totalement se partage en deux parties : l'une se fixant sur les groupements spéciaux pour donner naissance à l'ammoniaque, aux acides carbonique, oxalique, acétique et succinique; l'autre sur un noyau particulier, la forme de ce noyau sera encore donnée par la différence

$$C^{212}H^{360}Az^{53}O^{85} \\ - [(18AzH^3 + 4CO^2 + 6,5C^2O^4H^2 + 5,5C^2H^4O^2) - (18H^2O - 4H^2O)]$$

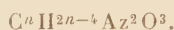
ou

$$C^{184}H^{302}Az^{35}O^{54}$$

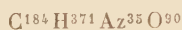
ou encore, en simplifiant,



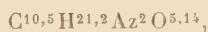
soit une expression de la forme



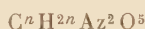
La formule du résidu fixe



simplifiée devient



soit une expression de la forme



avec un excès très faible d'oxygène.

Le nombre des molécules d'eau fixées sur le noyau est donné par la différence

$$50 - (18 - 4) = 36.$$

Le nombre des atomes d'azote de ce noyau étant de 35, on peut dire que ce noyau fixe autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote et la réaction générale d'hydratation de ce noyau est encore une expression de la forme



Dans l'essai de classification qu'il a donné des matières albuminoïdes, en prenant comme base le degré d'hydratation des noyaux, M. Bleunard a rangé la légumine dans une classe qu'il a appelée *premier hydrate*, et tendant à ne fixer qu'un nombre de molécules d'eau égal à la moitié du nombre des atomes du noyau.

La discordance entre ces résultats et les miens m'a frappé nécessairement et j'ai dû rechercher d'où elle pouvait provenir. Dans l'impossibilité où je me suis trouvé d'interpréter différemment les résultats analytiques que j'avais obtenus, j'ai examiné de plus près les chiffres indiqués par M. Bleunard dans son Mémoire et j'ai trouvé de suite la raison d'une différence plutôt apparente que réelle. L'erreur commise par M. Bleunard provient de ce que, dans le cas de la légumine (et c'est la seule matière protéique végétale qu'il ait soumise à l'expérience) : 1° il a opéré sur un produit

un peu différent du mien; 2° il a conclu sur les résultats d'une réaction dans laquelle l'hydratation n'était pas terminée.

En effet, la légumine sur laquelle j'ai opéré a été préparée par la méthode de Dumas et Cahours, c'est-à-dire par la seule action de l'eau distillée. M. Bleunard, au contraire, a opéré l'extraction de la légumine qui a servi à son expérience au moyen de l'eau additionnée de 2 pour 100 de potasse caustique.

Or, si c'est un fait connu que les haricots secs, les pois cassés secs contiennent environ 25 pour 100 de matières azotées, c'est également un fait incontestable que ces 25 pour 100 sont formés par un mélange dans lequel l'albumine végétale et la légumine entrent pour une portion seulement, portion qui n'est pas très élevée. La légumine et l'albumine ayant ce caractère d'être solubles dans l'eau, la première étant seule précipitée par l'acide acétique, ce sont ces produits qu'on sépare, dans un degré de pureté assez grand, lorsqu'on opère simplement avec de l'eau distillée. Mais il n'en est plus de même, et je m'en suis assuré, lorsqu'on opère avec une solution aussi concentrée que l'est, vis-à-vis des matières protéiques, une liqueur contenant 2 pour 100 de potasse caustique.

Dans ces conditions, on dissout la presque totalité des matières azotées de la substance mise en expérience, et lorsqu'on précipite par l'acide acétique la dissolution obtenue, on obtient, à côté de la légumine, d'autres matières albuminoïdes, dont quelques-unes peut-être sont analogues au gluten et qui, fonctionnant différemment sous l'action de la baryte en vase clos, viennent par conséquent troubler les résultats qu'on aurait obtenus en opérant sur de la légumine pure.

En opérant sur la légumine ainsi préparée à l'aide d'une solution alcaline, M. Bleunard a trouvé, pour l'hydratation des groupements spéciaux, les chiffres suivants :

Ammoniaque	4,5
Acide carbonique.....	3,1
Acide oxalique	4,4
Acide acétique.....	2,8

Or, si l'on calcule, à l'aide des chiffres précédents, la quantité d'ammoniaque qui correspond aux proportions dosées des acides

carbonique et oxalique, et si l'on compare cette quantité à la quantité trouvée, on a

Azote ammoniacal trouvé.....	4,5
Azote ammoniacal calculé.....	3,34

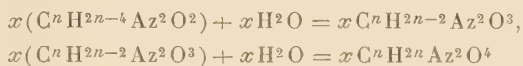
soit 1,2 pour 100 en moins. D'après ce simple calcul, la légumine, si la réaction opérée dans ces conditions est complète, ne doit donc pas être rangée à côté de la gélatine, de l'osséine, de l'ichtyocolle, pour lesquelles au contraire les quantités d'ammoniaque calculées et trouvées sont sensiblement égales et suivent ainsi la loi posée par M. Schützenberger.

Mais la réaction opérée par M. Bleunard n'est pas terminée et il est facile de s'en convaincre en poussant plus loin l'examen de ses chiffres. En effet, ce savant a trouvé, pour la proportion du résidu fixe, un poids égal à celui de la mise en expérience. Or, dans l'étude des différentes substances protéiques, lorsque les réactions sont conduites à leur fin avec une impulsion modérée, c'est toujours à 90-95 pour 100 de résidu fixe qu'on aboutit. De plus, lorsque l'hydratation des matières mises en œuvre est terminée, le résidu fixe ne renferme pas ou ne renferme plus qu'une petite quantité de glucoprotéines. Ce n'est pas ce qu'a observé M. Bleunard dans l'étude qu'il a faite de la légumine et l'abondance des glucoprotéines qui composent le résidu fixe qu'il a obtenu ne permet pas de douter qu'il a conclu sur une réaction d'hydratation bien éloignée de son terme final. S'il était nécessaire d'invoquer une autre raison à l'appui de mes observations, je la trouverais dans ce dernier fait que la quantité d'acide acétique (2,8), indiquée par l'auteur cité précédemment, n'est sensiblement égale qu'à la moitié de ce qu'on trouve couramment pour les diverses matières albuminoïdes.

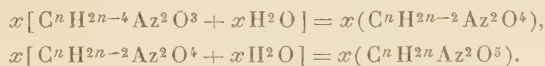
La formule moléculaire $C^{208}H^{351}Az^{58}O^{82}$, que M. Bleunard admet pour la légumine sur laquelle il a opéré, est fort semblable à celle que je donne dans ce Travail. Elle fixerait 40 molécules d'eau, le noyau fixant pour sa part la moitié environ du nombre de ses atomes d'azote : d'après ce que M. Schützenberger a fait connaître sur le mode d'hydratation de l'albumine de l'œuf, le fait observé par M. Bleunard n'a rien qui doive nous surprendre et, si ce dernier auteur en a tiré une conclusion prématurée, ses

remarques néanmoins vont, jointes aux miennes, nous montrer que les matières protéiques végétales se comportent sous l'action de la baryte comme les matières animales congénères.

Dans ses expériences sur l'hydratation de l'albumine de l'œuf, M. Schützenberger a démontré que la fixation du nombre total des molécules d'eau sur le noyau avait lieu en deux temps : à 110°, avec deux parties de baryte, il ne se fixe que la moitié du nombre des molécules ; à 180°, avec cinq ou six parties de baryte, il se fixe un nombre double de molécules d'eau. Le noyau de l'albumine de l'œuf ayant pour expression générale $C^n H^{2n-4} Az^2 O^2$ et le résidu fixe $C^n H^{2n} Az^2 O^4$, l'hydratation semble se passer suivant les deux réactions déjà données précédemment et que je crois utile de placer ici à nouveau



Les observations que j'ai faites précédemment sur la légumine permettent de dire que cette substance et ses homologues s'hydratent également en deux temps distincts : le premier correspond à l'étude faite par M. Bleunard, le second correspond à l'étude qui m'est personnelle. Les égalités suivantes rendent un compte suffisant de ces deux phénomènes généraux



La somme de ces deux expressions finales conduit à l'expression générale



La discussion qui précède démontre que la légumine doit être rayée du classement qui la rapproche de l'osséine, de la gélatine et de l'ichtyocolle dont le noyau tend à fixer seulement un nombre de molécules d'eau égal à la moitié du nombre des atomes d'azote qu'il renferme.

Quoi qu'il en soit, l'équation générale de la réaction démontre que la forme du noyau et du résidu fixe de la légumine est la même que celle des noyaux et des résidus fixes des différents glutens. Seul, le mode d'hydratation des groupements spéciaux en diffère,

et il diffère également du mode d'hydratation des mêmes groupements existant dans les matières protéiques animales.

Ce sont ces deux derniers points qu'il convient de retenir pour le moment, parce qu'ils trouveront leur explication dans un des Chapitres suivants.

II. — Action de l'hydrate de baryte sur l'albumine végétale.

L'albumine végétale extraite des pois cassés secs, ainsi qu'il a été indiqué précédemment, a été soumise à l'action de l'hydrate de baryte : 100^{gr} ont été chauffés, avec cinq parties du réactif, à 200° pendant 72 heures.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Azote ammoniacal.....	5,01
Carbonate de baryte.....	16,80
Oxalate de baryte.....	30,30
Acide acétique.....	7,70

ce qui correspond à

Azote ammoniacal.....	5,01
Acide carbonique.....	3,75
Acide oxalique.....	12,10
Acide acétique.....	7,70
Azote ammoniacal calculé	6,14

Si l'on compare les chiffres indiqués plus haut à ceux de la première expérience d'hydratation de la légumine, il est facile de se rendre compte qu'ils en diffèrent seulement par un léger excès. Cet excès provient de ce que, la quantité de baryte ayant été augmentée, le temps de chauffe a été lui-même augmenté de vingt-quatre heures. Il en résulte que la réaction normale a été légèrement dépassée sans l'être cependant assez pour gêner, ainsi qu'on s'en rendra compte plus loin, l'interprétation des résultats.

L'albumine végétale, mise en expérience, avait donné à l'analyse, pour l'azote et les cendres, les chiffres suivants :

Matière	0,565
Acide sulfurique saturé.....	5 ^{cc} ,6
Azote.....	14 pour 100
Cendres.....	0,82

Ainsi, l'albumine végétale, sous l'influence de la baryte, donne encore naissance aux mêmes produits de dédoublement : ammoniaque, acides carbonique, oxalique, acétique, en proportions telles que la quantité d'azote ammoniacal calculé est encore, comme pour la légumine, supérieure de 1 pour 100 environ sur la quantité dosée après la réaction. Je me suis assuré, d'ailleurs, que l'acide succinique se rencontre encore, dans le cas actuel, dans la même proportion que dans les deux cas précédents.

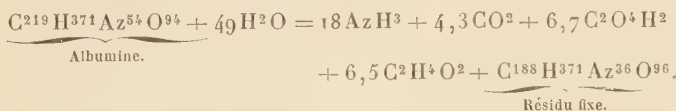
De même que pour la légumine, la quantité de résidu fixe a été trouvée égale à 90 pour 100 du poids de la matière initiale. La composition élémentaire de ce résidu, établie par l'analyse, a été la suivante :

Matière.....	0,170
Acide carbonique.....	0,301
Eau.....	0,119
Matière.....	0,580
Acide sulfurique saturé.....	4 ^{cc} ,4

d'où

Carbone	48,20
Hydrogène	7,80
Azote.....	10,62

Le rapport entre les quantités de carbone et d'hydrogène peut donc encore s'exprimer ici par une expression de la forme $C^n H^{2n}$, et si l'on cherche à formuler, d'après les résultats obtenus, la réaction d'hydratation de l'albumine végétale, on arrive à l'équation suivante



Cette équation donne pour la teneur en azote de l'albumine végétale :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{219} H^{371} Az^{54} O^{94}$.
Azote.....	14,00	14,37

Elle donne également, pour la composition du résidu fixe et les quantités d'azote ammoniacal, d'acides carbonique, oxalique, acétique les résultats suivants :

Résidu fixe.

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸⁸ H ³⁷⁶ Az ³⁶ O ⁹⁶ .
Carbone.....	48,20	48,40
Hydrogène.....	7,80	8,00
Azote.....	10,62	10,80
Poids du résidu fixe.....	90	89 ^{gr}

	Trouvé.	Calculé pour C ²¹⁹ H ³⁷¹ Az ⁵⁴ O ⁹⁴ .
Azote ammoniacal.....	5,01	4,80
Acide carbonique.....	3,75	3,60
Acide oxalique.....	12,10	11,50
Acide acétique.....	7,70	7,40

Forme et hydratation du noyau de l'albumine végétale.

Le raisonnement que nous avons appliqué jusqu'ici à la recherche de la forme générale du noyau des différentes matières albuminoïdes montre que le noyau de l'albumine végétale est déterminé par la différence suivante

$$\text{C}^{219}\text{H}^{371}\text{Az}^{54}\text{O}^{94} - [(\text{18 Az H}^3 + 4,3 \text{CO}^2 + 6,7 \text{C}^2 \text{O}^4 \text{H}^2 + 6,5 \text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^2) - (\text{18 H}^2 \text{O} - 4,3 \text{H}^2 \text{O})]$$

ou

$$\text{C}^{188}\text{H}^{305}\text{Az}^{36}\text{O}^{59}$$

et, en simplifiant,

$$\text{C}^{10,5}\text{H}^{17,2}\text{Az}^2\text{O}^{3,2},$$

soit une expression de la forme

$$\text{C}^n\text{H}^{2n-4}\text{Az}^2\text{O}^3$$

avec un léger excès d'oxygène.

La formule du résidu fixe

$$\text{C}^{188}\text{H}^{376}\text{Az}^{36}\text{O}^{96}$$

simplifiée devient

$$\text{C}^{10,5}\text{H}^{21}\text{Az}^2\text{O}^{5,2}$$

c'est-à-dire une expression de la forme

$$\text{C}^n\text{H}^{2n}\text{Az}^2\text{O}^5.$$

Le nombre des molécules d'eau fixées par le noyau est donné

par la différence

$$49 - (18 - 4,3) = 35,3.$$

Comme le nombre des atomes d'azote du noyau est égal à 36, on peut dire qu'il fixe encore un nombre de molécules d'eau égal au nombre de ses atomes d'azote et la formule générale de la réaction d'hydratation de l'albumine végétale est encore une expression de la forme



Ainsi qu'on le voit, l'albumine végétale, sous l'action hydratante de la baryte caustique, se comporte comme les albuminoïdes en général, c'est-à-dire qu'elle possède : 1° des groupements spéciaux qui, fixant un certain nombre de molécules d'eau, donnent naissance à de l'ammoniaque et aux acides carbonique, oxalique et acétique, le rapport entre l'azote ammoniacal trouvé et calculé étant, comme dans le cas de la légumine, inférieur à l'unité ; 2° un noyau qui fixe autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote pour donner naissance à un résidu fixe dont la formule brute permet d'affirmer qu'il est formé des principes immédiats analogues à ceux qu'on a toujours rencontrés dans le dédoublement des différentes matières protéiques.

III. — Observations générales sur l'hydratation de la légumine et de l'albumine végétale.

Le Tableau suivant donne la récapitulation des observations faites sur le mode de réaction de l'albumine végétale et de la légumine :

1° Hydratation des groupements spéciaux.

	Légumine.	Albumine.
Azote ammoniacal dosé.....	4,84	5,01
Acide carbonique	3,55	3,75
Acide oxalique.....	11,68	12,10
Acide acétique.....	6,47	7,70
Azote ammoniacal calculé.....	5,97	6,11

2° *Quantité et composition élémentaire des résidus fixes.*

	Légumine.	Albumine.
Poids du résidu fixe.....	90	90
Carbone	48,50	48,20
Hydrogène.....	8,10	7,80
Azote.....	10,83	10,62

3° *Formules comparatives des produits initiaux, des noyaux et des résidus fixes.*

Formules de	{	Légumine	$C^{212}H^{360}Az^{53}O^{85}$	
	{	Albumine.....	$C^{219}H^{371}Az^{54}O^{94}$	
Formules des	{	Légumine	$C^{184}H^{302}Az^{35}O^{54}$	ou $C^{10,5}H^{17,2}Az^2O^3$
noyaux de	{	Albumine.....	$C^{188}H^{305}Az^{36}O^{59}$	ou $C^{10,5}H^{17,2}Az^2O^{3,2}$
Forme générale des noyaux...			$C^nH^{2n-4}Az^2O^3$	
Formules des	{	Légumine	$C^{184}H^{371}Az^{35}O^{90}$	ou $C^{10,5}H^{21,2}Az^2O^{5,14}$
résidus fixes de	{	Albumine.....	$C^{188}H^{376}Az^{36}O^{96}$	ou $C^{10,5}H^{21}Az^2O^{5,2}$
Forme générale des résidus fixes.			$C^nH^{2n}Az^2O^5$	

4° *Hydratation des noyaux.*

	Nombre	
	des atomes du noyau.	des molécules d'eau fixées.
Légumine	35	36
Albumine.....	36	35

5° *Réaction générale d'hydratation des noyaux dans les deux cas.*

$$(x C^n H^{2n-4} Az^2 O^3 + 2x H^2 O) = x (C^n H^{2n} Az^2 O^5).$$

CHAPITRE IV.

J'ai développé, dans les Chapitres précédents, l'étude du mécanisme de l'action de la baryte caustique sur les principales matières albuminoïdes extraites de l'organisme végétal. Cette

étude m'a permis de reconnaître que, à l'exemple de l'albumine de l'œuf et de ses congénères, les glutens, la légumine et l'albumine végétale se comportent comme s'il existait, constituant leur édifice moléculaire :

1° Des groupements urée et oxamide ou tartramide donnant naissance, par leur hydratation, à de l'ammoniaque et aux acides carbonique, oxalique et acétique ;

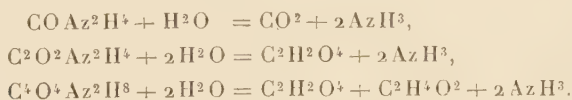
2° Un noyau spécial fixant la majeure partie du nombre des molécules d'eau nécessaires à l'obtention d'une réaction complète.

Les équations déterminées par M. Schützenberger, relativement aux matières albuminoïdes animales, l'ont conduit à l'observation de remarques semblables, mais offrant avec celles que je présente aujourd'hui des différences sur lesquelles j'ai constamment insisté jusqu'ici et dont il est maintenant nécessaire de donner l'interprétation analytique.

C'est seulement après cette dernière partie de notre étude que nous aurons en mains tous les documents suffisants pour donner un aperçu de la constitution chimique des matières protéiques principales extraites de l'organisme végétal.

I. — Étude de l'hydratation des groupements spéciaux.

Dans son étude sur l'hydratation des matières protéiques animales, M. Schützenberger a donné, comme origine à la formation de l'ammoniaque, des acides carbonique, oxalique et acétique, l'hydratation des groupements urée, oxamide ou tartramide, suivant les équations suivantes



En effet, la quantité d'azote ammoniacal, formée pendant la réaction, correspond, dans les différents cas étudiés, aux quantités des acides carbonique et oxalique mises en liberté.

On a donc, dans ce cas, $\frac{\text{Az dosé}}{\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4 + \text{CO}^2)} = 1$.

L'action de la baryte caustique sur les matières albuminoïdes végétales nous a montré que, quant au mode d'hydratation des

groupements spéciaux, elles peuvent se ranger en deux catégories distinctes :

1° Les gluten total, gluten-fibrine et gluten-caséine, pour lesquels on a le rapport

$$\frac{\text{Az dosé}}{\text{Az}(\text{CO}_2 + \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4)} > 1;$$

2° La légumine et l'albumine végétale, pour lesquelles le rapport devient

$$\frac{\text{Az dosé}}{\text{Az}(\text{CO}_2 + \text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4)} < 1.$$

Ces points étant établis, dans l'impossibilité où l'on s'est trouvé jusqu'ici de mettre en liberté les noyaux donnant naissance à ces phénomènes généraux d'hydratation, j'ai pensé que l'étude des produits ultimes obtenus, dans des réactions différentes et par des opérateurs différents avec les mêmes produits, pourrait me mettre sur la voie et me permettre de donner une explication plausible des inégalités posées plus haut.

Dans le cas des différents glutes, on sait, d'après les travaux de différents auteurs et notamment de Ritthausen, que, parmi les produits d'hydratation obtenus au moyen de l'acide sulfurique étendu, se rencontrent des proportions notables d'acide glutamique et quelque peu d'acide aspartique.

Dans le cas de la légumine et de l'albumine végétale, c'est, au contraire, l'acide aspartique dont les proportions dépassent celles de l'acide glutamique signalé également dans les produits obtenus par l'action de l'acide sulfurique.

En rapprochant ces derniers faits de ceux que mes études personnelles m'ont permis d'établir, j'ai pensé qu'il pourrait bien exister, dans la molécule protéique végétale, des groupements amidés spéciaux capables de s'hydrater et de fournir, soit simplement de l'ammoniaque et des sels barytiques solubles, soit de l'ammoniaque en même temps que des sels barytiques insolubles, carbonate, oxalate, succinate, dont il y a lieu de tenir compte afin de ne pas attribuer leur formation à l'hydratation des groupements urée, oxamide ou tartramide.

Quelle peut être la nature de ces groupements amidés?

La présence des acides glutamique et aspartique, dans les produits ultimes des réactions étudiées par Ritthausen, permet de

prévoir qu'il existe dans la molécule protéique primitive, soit de la glutamine, soit de l'asparagine ou des composés analogues.

L'asparagine, en effet, sous l'influence des alcalis et des acides, donne facilement de l'ammoniaque et de l'acide aspartique, et, quoique la glutamine n'ait pas encore été isolée, l'étude de l'acide glutamique permet de prévoir qu'elle se comporterait de la même façon.

L'existence soupçonnée des groupes asparagine et glutamine m'a fait porter mon attention sur l'absence des acides aspartique et glutamique. Comme Ritthausen signale la présence de ces acides en quantité assez notable pour qu'on puisse, malgré la difficulté d'une telle séparation, en isoler au moins une partie, j'ai pensé que, puisqu'on ne les rencontrait pas, ils subissaient, une fois formés, l'action de la baryte et se décomposaient à leur tour suivant un mode de réaction qu'il était nécessaire d'établir.

C'est ainsi que j'ai été conduit à étudier l'action de la baryte caustique, en vase clos, sur les acides glutamique et aspartique, et c'est le résultat de cette nouvelle étude que je vais faire connaître pour en tirer, relativement à la solution de la question que je me suis proposé de résoudre, les conclusions les plus intéressantes.

II. — Action de la baryte sur les acides aspartique et glutamique.

1^o *Acide aspartique.*

Quelques opérations préliminaires, faites au point de vue qualitatif, m'avaient amené à observer que lorsqu'on chauffe, en tube scellé, vers 180°, de l'acide aspartique avec une solution concentrée de baryte, on perçoit, à l'ouverture du tube, une forte odeur ammoniacale. Si, après avoir étendu d'eau et chassé par l'ébullition le gaz ammoniac, on filtre le contenu du tube, il reste sur le filtre une quantité importante de sels de baryte formés par un mélange d'oxalate et de succinate. La liqueur filtrée, séparée de l'excès de baryte, étant distillée abandonne de l'acide acétique et laisse comme résidu, soit une petite quantité d'acide succinique entraîné dans la solution, soit de l'acide aspartique mélangé à un peu de l'acide précédent, si la réaction n'a pas été terminée complètement.

Ces faits étant établis, j'ai étudié, dans deux réactions successives, le mécanisme de l'action de la baryte sur l'acide aspartique à haute température et en vase clos.

Première expérience. — Dans une première expérience, j'ai chauffé, en tube scellé, pendant 48 heures, à 180-190°

Acide aspartique.....	5 ^{gr} , 206
Baryte	3 parties (16 ^{gr}) (1)
Eau.....	60 ^{cc}

L'opération terminée, le tube a été ouvert. Son contenu a été versé dans un ballon et distillé pour chasser l'ammoniaque qu'on a recueillie dans une solution titrée d'acide sulfurique. La quantité d'azote ammoniacal trouvée ainsi a été

Acide sulfurique normal saturé..... 27^{cc}, 3
c'est-à-dire

Azote pour 100 d'acide mis en expérience..... 7, 36

Le liquide débarrassé de l'ammoniaque a été filtré sur un filtre taré et a donné ainsi :

Sels barytiques insolubles.....	4 ^{gr} , 608
Soit pour 100 d'acide mis en œuvre....	88, 50 pour 100

Ainsi que je l'ai dit plus haut, ces sels de baryte sont formés par un mélange d'oxalate et de succinate auquel vient se joindre un peu de silice et d'alumine de l'attaque du verre pendant la réaction.

Pour séparer l'oxalate de baryte, on a opéré de la même façon que pour les sels insolubles obtenus pendant le dédoublement des matières albuminoïdes, c'est-à-dire, dissolution dans l'acide chlorhydrique, filtration, précipitation de l'oxalate par un léger excès d'ammoniaque et retour à une réaction légèrement acide par l'acide acétique.

Dans ce cas, il faut cependant avoir soin, à cause de la présence de l'acide succinique, de faire bouillir la liqueur quelques instants

(1) Cette quantité de baryte est ajoutée en surplus de celle qui est nécessaire pour transformer l'acide aspartique en sel neutre de baryum.

avec l'acide chlorhydrique, d'étendre à 150^{cc} au moins pour 2^{gr} environ de matière, et de laisser l'oxalate se précipiter, à la température de 50-60°, pendant 6 heures environ. En opérant ainsi et de la façon que j'indiquerai plus bas pour l'acide succinique, on obtient des résultats un peu faibles, mais d'une exactitude assez grande pour les conclusions qu'on aura à en tirer.

On a trouvé ainsi :

Matière	2 ^{gr} , 243
Oxalate de baryte	0,533
Acide oxalique pour 100 d'acide aspartique employé.....	21,03

Le dosage de l'acide succinique a été opéré de la façon suivante. Les sels barytiques insolubles ont été dissous dans l'acide chlorhydrique étendu; après une ébullition de cinq minutes environ, l'oxalate a été précipité ainsi que le chlorure de baryum formé, par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque : la liqueur filtrée, réunie aux eaux de lavage, contient du succinate d'ammoniaque qu'on fait bouillir, dans un ballon, avec de l'eau de baryte; dans ces conditions, le succinate de baryte se reforme et se précipite sous la forme de cristaux grenus qu'on jette rapidement sur un filtre taré et dont on peut prendre le poids après dessiccation.

On peut encore doser le succinate de la façon suivante : on calcine, dans un creuset de platine, un poids connu de la substance insoluble; on pèse ensuite et l'on a par différence la perte de poids totale. Or, cette perte de poids est due : 1° à l'acide oxalique; 2° à l'acide succinique. La quantité d'acide oxalique étant connue, il est facile de calculer la perte de poids due à l'acide succinique et, de là, la quantité d'acide succinique contenue dans le produit soumis à l'analyse.

Enfin une troisième méthode consiste à doser, après calcination d'une quantité connue des sels de baryte insolubles, l'acide carbonique des carbonates formés. Si l'on retranche de la quantité totale l'acide carbonique dû à l'oxalate, il reste la quantité de ce gaz correspondant à la proportion d'acide succinique, proportion qu'il est facile de déduire ensuite au moyen d'un calcul simple.

Ces méthodes donnent des résultats suffisamment concordants.

Dans le cas actuel j'ai trouvé :

Matière.....	1,050
Succinate de baryte.....	0,821
Acide succinique pour 100 d'acide aspartique employé.....	30,18

La liqueur provenant, dans cette expérience, de la séparation des sels insolubles, a été, après séparation exacte de la baryte en excès au moyen de l'acide sulfurique, distillée de façon à recueillir l'acide acétique formé. Mais, par suite d'un accident survenu pendant le cours de l'opération, cet acide n'a pu être dosé.

Néanmoins, la dose d'azote ammoniacal formée, calculée en fonction de l'acide aspartique mis en expérience, ainsi que les quantités d'acides oxalique et succinique mises en liberté ont été :

100 d'acide aspartique mis en expérience ont donné :

Azote ammoniacal	7,36
Acide oxalique	21,03
Acide succinique.....	30,18
Acide acétique.....	perdu

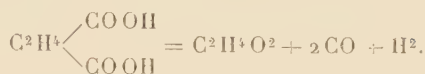
Or, l'acide aspartique contient 10,52 pour 100 d'azote. Dans les conditions de l'expérience ci-dessus, c'est donc les $\frac{8}{10}$ environ de l'acide aspartique qui ont été décomposés et si, au lieu de rapporter les doses d'azote ammoniacal, d'acides oxalique, succinique formées à la quantité d'acide aspartique mise en œuvre, on les rapporte à la quantité d'acide décomposé, les chiffres trouvés précédemment devront être multipliés par le rapport $\frac{10,52}{7,36}$ et ils deviendront :

100 d'acide aspartique décomposé ont donné :

Azote ammoniacal	10,52
Acide oxalique	30,30
Acide succinique.....	43,50
Acide acétique.....	perdu

Je donnerai tout à l'heure l'interprétation de ces derniers résultats; mais je dirai de suite avoir d'abord soupçonné que la production de l'acide acétique était due à l'action de la baryte sur

l'acide succinique formé suivant la réaction



Cette idée m'avait été suggérée par l'abondance du dégagement gazeux obtenu lorsqu'on opère l'action de la baryte sur l'acide aspartique dans l'autoclave en acier. Mais j'ai constaté que, lorsqu'on opère la réaction en tube scellé, on n'a jamais de dégagement gazeux, et les essais réitérés que j'ai faits sur l'acide succinique lui-même m'ont convaincu que, même à 225°, en présence de la baryte, cet acide reste absolument inattaqué. C'est donc bien à la dislocation de la molécule acide aspartique même qu'il faut attribuer la formation de l'ammoniaque et des acides oxalique, succinique et acétique. Le dégagement gazeux obtenu était dû à l'action de l'hydrate de baryte sur le métal de l'autoclave.

Ce point étant établi, j'ai, dans une opération nouvelle, étudié l'action de la baryte sur l'acide aspartique en opérant de la façon suivante :

Deuxième expérience. — J'ai augmenté l'intensité de la réaction en employant une solution de baryte plus concentrée et en maintenant l'autoclave plus longtemps à la même température. J'ai employé :

Acide aspartique.....	208°
Baryte cristallisée.....	5 ^{li} (100 ^{gr}) (¹)
Eau.....	180 ^{cc}

le tout introduit dans l'autoclave et maintenu à la température de 190°-200° pendant 120 heures.

Le liquide, distillé à sa sortie de l'appareil, a donné pour l'ammoniaque :

Acide sulfurique saturé.....	146 ^{cc}
Azote ammoniacal pour 100 d'acide.....	10,22

L'acide aspartique contenant 10,52 pour 100 d'azote, on peut dire que, dans ce cas, la réaction est complète.

(¹) Même observation que pour l'expérience n° 1.

Le poids des sels de baryte insolubles a été :

Sels de baryum insolubles.....	33,19
Soit pour 100 d'acide.....	166,65

Enfin les analyses suivantes, opérées par les méthodes indiquées précédemment, rendent compte des quantités d'acides oxalique, succinique et acétique formées pendant la réaction :

Acide oxalique.

Matière.....	0,956
Oxalate de baryum.....	0,450
Acide oxalique pour 100.....	31,60

Acide succinique.

Matière.....	0,927
Succinate de baryte.....	0,532
Acide succinique pour 100.....	44,05

Acide acétique.

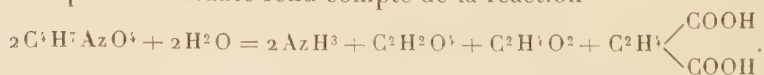
Potasse normale saturée par l'acide acétique...	75 ^{cc} ,6
Acide acétique.....	4,536
Acide acétique pour 100.....	22,70

Mettons en regard les chiffres trouvés dans les deux expériences précédentes, ceux de la première étant, bien entendu, rapportés à la quantité d'acide aspartique décomposé :

	1 ^{re} expérience.	2 ^e expérience.
Azote ammoniacal.....	10,55	10,22
Acide oxalique.....	30,30	31,60
Acide succinique.....	43,50	44,05
Acide acétique.....	"	22,70

Malgré les légères erreurs qu'il est impossible de ne pas commettre dans ce genre d'analyses, ces résultats sont suffisamment concordants et instructifs. Ils indiquent, en effet, que, soumis à l'action de la baryte, en vase clos, l'acide aspartique fixe de l'eau et se décompose en donnant des proportions équivalentes d'ammoniaque, d'acides oxalique, succinique et acétique.

L'équation suivante rend compte de la réaction



En effet, les quantités des différents produits formés correspondent aux doses calculées au moyen de cette équation, ainsi que l'indique le Tableau suivant :

	Trouvé.	Calculé.
Azote ammoniacal	10,22	10,52
Acide oxalique	31,60	33,80
Acide succinique.....	44,05	44,30
Acide acétique.....	22,70	22,60

Cette facilité de décomposition de l'acide aspartique apparaît comme un fait nouveau dans l'histoire de cet acide. Notons de suite que, sous l'action de la baryte en vase clos, il semble se comporter comme un véritable noyau de substance protéique végétale fixant autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote.

Ce fait n'était, d'ailleurs, pas prévu. On sait, en effet, que l'acide aspartique fait partie d'une classe de composés amido-acides, dont le glycolle est le terme le plus simple, et pour lesquels on a admis jusqu'ici que, dans des conditions normales de réaction, le groupe AzH^2 ne pouvait pas se séparer à l'état d'ammoniaque. Il faut donc conclure de la réaction précédente que l'asparagine et l'acide aspartique ont une formule de constitution différente de celle qu'on a admise jusqu'ici. C'est ce qu'ont déjà pensé Erlenmeyer et Sigel, Joji Sakurai, en se basant sur les propriétés générales des composés de cette famille.

Je me propose, d'ailleurs, de continuer cette étude. Mais, pour le moment, elle m'entraînerait trop loin du but que je me suis proposé dans ce Travail et j'ai dû remettre à plus tard les expériences que je compte faire pour essayer de résoudre cette question.

Cependant la réaction de la baryte sur l'acide aspartique m'ayant amené à faire intervenir deux molécules afin de pouvoir rendre un compte exact du phénomène d'hydratation, je me suis demandé, comme d'ailleurs James Walker l'avait fait pour le glycolle, si le poids moléculaire de l'acide aspartique et de l'asparagine ne devait pas être doublé.

Pour trancher cette question, j'ai eu recours à la méthode cryoscopique, mais à peu près sans succès. En effet, l'acide aspartique et l'asparagine sont presque insolubles dans l'acide acétique cris-

tallisable et n'y produisent qu'un abaissement du point de congélation absolument insignifiant.

J'ai néanmoins essayé de me faire une opinion en opérant avec l'asparagine et l'eau; l'eau à 0° dissout peu de cette substance : 105 parties d'eau dissolvent une partie d'asparagine. En opérant avec 1^{gr},006 d'asparagine et 105^{cc} d'eau; en tenant compte, ainsi que l'indique M. Raoult, de la molécule d'eau de cristallisation de l'asparagine, j'ai, en répétant plusieurs fois l'expérience, obtenu un abaissement du point de congélation de 0°,12. Ce degré d'abaissement est faible et ne permet pas d'être affirmatif sur les conclusions qu'on peut en tirer. Mais, dans l'impossibilité où l'on est de dissoudre plus d'asparagine dans cette limite de température et d'employer l'acide aspartique, qui est insoluble dans l'eau, j'ai dû me contenter de cette approximation.

La formule de Raoult donne, dans ces conditions, 142 comme poids moléculaire de l'asparagine, ce chiffre étant rapporté au sel anhydre : le poids moléculaire calculé est de 132. On le voit, malgré le degré de l'erreur dont une telle expérience est entachée, il n'y a pas lieu jusqu'ici de doubler le poids moléculaire de l'asparagine et par conséquent de l'acide aspartique. C'est d'ailleurs à la même conclusion que la cryoscopie du glyocolle a conduit M. James Walker.

De l'étude de la réaction précédente il convient donc de retenir, pour l'objet de l'étude présente, ce fait important : sous l'action de la baryte, en vase clos, l'acide aspartique fixe de l'eau, dégage son azote à l'état d'ammoniaque et donne naissance à des acides oxalique, succinique et acétique.

2° *Acide glutamique.*

L'action de la baryte sur l'acide glutamique a été étudiée en opérant de la façon suivante.

On a chauffé dans l'autoclave :

Acide glutamique.....	5 ^{gr} ,46g
Baryte	3 parties (15 ^{gr})
Eau.....	150 ^{cc}

La quantité de baryte employée, comme d'ailleurs dans le cas de l'acide aspartique, est indépendante de la quantité nécessaire

pour transformer l'acide mis en expérience en sel neutre de baryum.

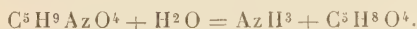
On le voit, j'ai opéré ici dans des conditions de dilution plus grande que dans les autres cas, et cela intentionnellement d'ailleurs : j'ai maintenu la température à 195-200° pendant quarante-huit heures.

À l'ouverture de l'autoclave, on perçoit nettement l'odeur de l'ammoniaque; mais, après distillation et filtration, il n'est resté sur le filtre qu'une petite quantité de produits insolubles dans lesquels je n'ai rencontré ni acide carbonique, ni acide oxalique. Enfin, la distillation dans le vide n'a donné, par condensation au réfrigérant, qu'une eau neutre et par conséquent exempte d'acide acétique.

La quantité d'azote ammoniacal formée a été de 1,6 sur 9,6 d'azote que contiennent 100 parties d'acide glutamique, c'est-à-dire à peu près $\frac{1}{6}$ de l'acide qui a été décomposé.

Le résidu obtenu après évaporation dans le vide a été traité par un mélange d'alcool et d'éther dans lequel l'acide glutamique non décomposé ne s'est pas dissous. Après évaporation de ce mélange à l'air libre, il est resté une masse formée de petits grains et qui, abandonnée quelque temps dans un dessiccateur à la température ordinaire, s'est résolue en une foule de petits cristaux prismatiques formés par de l'acide pyrotartrique.

La réaction qui se passe dans ce cas est donc simple. Elle donne naissance à de l'ammoniaque et à de l'acide pyrotartrique suivant l'équation



C'est d'ailleurs le résultat obtenu par Markownikoff en faisant réagir l'acide iodhydrique sur l'acide glutamique à 120° pendant huit heures.

Ainsi, l'acide glutamique se comporte encore comme un noyau de matière protéique. Il s'hydrate et fixe un nombre de molécules d'eau égal au nombre des atomes d'azote qu'il contient. Cependant, il faut noter que l'hydratation paraît être, dans ce cas, beaucoup plus lente qu'en ce qui concerne l'acide aspartique. Il est probable toutefois qu'en opérant avec une solution plus concentrée de baryte, on doit augmenter de beaucoup la rapidité de la réaction; mais, telle que nous la connaissons maintenant, elle suffit pour les besoins de l'étude que je vais terminer.

CHAPITRE V.

L'étude des réactions de la baryte sur les différentes matières albuminoïdes végétales et sur les acides aspartique et glutamique a mis en lumière des faits importants sur lesquels j'ai appelé l'attention au cours des quatre Chapitres qui précèdent.

Le mode d'hydratation des glutens, légumine et albumine végétale a prouvé que le nombre total des molécules d'eau fixées pendant la réaction se porte :

1° Sur des groupements spéciaux pour donner naissance à l'ammoniaque, aux acides carbonique, oxalique, acétique et, quelquefois, succinique;

2° Sur un noyau spécial qui fixe autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote et dont la formule générale est une expression de la forme $C^n H^{2n-4} Az^2 O^3$.

Ces éléments suffisent, dès à présent, pour donner un aperçu de la constitution des matières protéiques végétales et atteindre ainsi le but que je me suis proposé dès le début de ce Travail.

Cette dernière Partie comprendra donc l'étude de la constitution des groupements spéciaux et l'étude de la constitution du noyau de la matière protéique végétale; enfin une dernière Partie servira de résumé des faits nouveaux signalés dans ce Travail.

I. — Constitution des groupements spéciaux.

Comme conclusion à ses remarquables travaux sur l'albumine et les différentes matières albuminoïdes végétales, M. Schützenberger a posé, quant à l'hydratation des groupements spéciaux, le principe suivant : les choses se passent comme s'il existait dans la molécule albuminoïde des groupements urée, oxamide ou tartramide qui, fixant une partie de l'eau nécessaire à la réaction totale, donnent naissance aux acides carbonique, oxalique et acétique et à l'ammoniaque, le rapport entre l'azote ammoniacal

dosé et la quantité calculée au moyen des acides carbonique et oxalique étant sensiblement égal à l'unité.

Or, j'ai démontré précédemment que les matières protéiques végétales pouvaient se diviser, d'après leur mode de réaction, en deux groupes distincts :

1° Gluten, gluten-fibrine, gluten-caséine, pour lesquels on a le rapport

$$\frac{\text{azote ammoniacal trouvé}}{\text{azote ammoniacal calculé}} > 1;$$

2° Légumine, albumine végétale pour lesquelles

$$\frac{\text{azote ammoniacal trouvé}}{\text{azote ammoniacal calculé}} < 1.$$

Cette différence dans la façon de se comporter des glutens, d'une part, de la légumine et de l'albumine végétale, d'autre part, tient exclusivement à la constitution de leurs groupements spéciaux. Il convient donc d'étudier séparément chacune de ces deux classes pour les différencier ensuite.

1° *Gluten, gluten-caséine, gluten-fibrine.* — L'hydratation des groupements spéciaux conduit à la formation seule des produits suivants : ammoniacque, acides carbonique, oxalique et acétique.

Comme on est en droit de conclure qu'une partie de l'ammoniacque provient, comme dans le cas de l'albumine de l'œuf, de l'hydratation des groupes urée, oxamide ou tartramide, il est naturel aussi de penser que l'excès d'azote dégagé provient de l'hydratation d'une amide spéciale pouvant donner de l'ammoniacque avec absence d'acides carbonique et oxalique.

Or, on sait que le gluten donne facilement de l'acide glutamique et un peu d'acide aspartique, et j'ai démontré précédemment que l'acide glutamique se décompose, sous l'influence de la baryte, en donnant seulement de l'ammoniacque et de l'acide pyrotartrique.

Il est donc plausible d'admettre que le gluten comprend les groupements spéciaux suivants : 1° urée; 2° oxamide ou tartramide; 3° glutamine.

L'urée et l'oxamide fournissent de l'ammoniacque et les acides carbonique et oxalique; la glutamine donne d'abord de l'ammo-

niaque et de l'acide glutamique qui, à son tour, se décompose en donnant encore de l'ammoniaque et de l'acide pyrotartrique.

La quantité d'ammoniaque obtenue avec les glutens peut donc se diviser en trois parties :

1° Une première quantité correspondant aux proportions d'acides carbonique et oxalique;

2° Une deuxième portion correspondant au groupement glutamine;

3° Une troisième portion correspondant à la décomposition de l'acide glutamique.

C'est l'azote ammoniacal des portions 2 et 3 qui représente la différence entre l'azote dosé et l'azote calculé.

Une telle hypothèse n'a d'ailleurs rien de fortuit; elle se vérifie suffisamment en pratique, si l'on tient compte des causes d'erreurs que l'on peut commettre dans un tel genre de réactions, ainsi que le prouve la discussion suivante :

(a) *Gluten total*. — L'étude de l'hydratation du gluten total nous a montré que lorsque l'hydratation est complète, on a la différence

Azote dosé — azote calculé 2 pour 100 environ

Or, si l'on admet pour le gluten total la composition suivante :

Gluten-caséine	42
Gluten-fibrine	36
Mucédine, gliadine	22

que j'ai indiquée précédemment, Ritthausen ayant établi que 100 parties des produits suivants donnent en acide glutamique :

	Parties.
Caséine	5,3
Fibrine (du maïs)	10
Mucédine	25

le gluten donne en acide glutamique la quantité suivante :

Caséine	2,2
Fibrine	3,6
Mucédine	5,5
Total	11,3

Le poids moléculaire de l'acide glutamique étant 147 et cet acide provenant de l'hydratation de la glutamine avec mise en liberté d'un atome d'azote, on conçoit que, partant de la glutamine, lorsque 147^{gr} d'acide glutamique seront décomposés en acide pyrotartrique et en ammoniacque, c'est à la mise en liberté totale de 2 atomes d'azote, soit 28, qu'on aura abouti. Les 11^{gr},3 d'acide glutamique que peut donner le gluten correspondent donc à une quantité d'azote ammoniacal en excès donnée par

$$\frac{28 \times 11,3}{147} = 2,15.$$

J'ai, tout à l'heure, dit que l'analyse aboutit au chiffre de 2 pour 100 qui, par conséquent, concorde avec la théorie.

(b) *Gluten-caséine*. — En admettant que 100 parties de gluten-caséine donnent 5,3 d'acide glutamique, le même calcul conduit au rapport suivant :

Azote ammoniacal en excès.

Dosé.....	1,40
Calculé.....	1,01

(c) *Gluten-fibrine*. — Si l'on admet que 100 parties de fibrine donnent 10 parties d'acide glutamique, on a encore :

Azote ammoniacal en excès.

Dosé.....	0,80
Calculé.....	1,20

Ces chiffres, ainsi qu'on le voit, donnent une vérification suffisante de l'hypothèse que j'ai émise précédemment. Je n'ai pas cru devoir tenir compte de la présence du groupe asparagine, parce qu'il n'occupe qu'une place restreinte à côté des groupements spéciaux, ainsi que le prouve la petite quantité d'acide aspartique formée aux dépens de cette classe des matières protéiques végétales.

2° *Légumine, albumine végétale*. — Dans le cas du dédoublement de la légumine et de l'albumine végétale le rapport est :

$$\frac{\text{azote dosé}}{\text{azote calculé}} < 1.$$

Comme précédemment d'ailleurs, nous sommes autorisé à conclure qu'une partie de l'ammoniaque mise en liberté provient des groupements urée, oxamide ou tartramide; l'autre partie provient encore d'un amide spécial et les réactions que j'ai indiquées me permettent de penser que c'est au dédoublement de l'asparagine que les faits observés sont dus.

En effet, d'une part Ritthausen a signalé la présence de l'acide aspartique dans les produits du dédoublement de la légumine, à côté d'une petite quantité d'acide glutamique; d'autre part, j'ai démontré que l'acide aspartique se dédouble à son tour en donnant de l'ammoniaque, des acides oxalique, succinique et acétique. On est donc en droit de conclure que, dans le cas actuel, les choses se passent comme s'il existait, à côté des groupements ordinaires, un groupement asparagine, qui, en se dédoublant d'abord en ammoniaque et acide aspartique, ensuite en produits de décomposition de ce dernier acide, vient ajouter une nouvelle quantité d'ammoniaque et d'acide oxalique et donner ainsi une nouvelle valeur au rapport $\frac{\text{azote dosé}}{\text{azote calculé}}$.

Cette hypothèse comporte comme vérification la présence de l'acide succinique dans les produits de dédoublement. Et, en effet, j'ai pu isoler des sels de baryte insolubles provenant de la réaction de la légumine, une quantité égale à 1^{er} environ de succinate pour 100 de matière mise en œuvre. Si l'on tient compte de ce fait que le succinate de baryte est sensiblement soluble dans l'eau bouillante, il est facile de prévoir qu'une quantité au moins égale a été entraînée par les lavages dans le résidu fixe. On peut donc fixer à 1^{er} environ la quantité d'acide succinique fournie par l'hydratation de 100^{gr} de légumine : c'est une quantité importante au point de vue qualitatif, mais qui représente à peine une molécule d'acide pour une molécule de substance protéique et qui, par conséquent, ainsi que je l'ai dit précédemment, est négligeable dans l'équation générale.

Une autre preuve nous est encore fournie par la présence de l'acide acétique que l'on rencontre ici en plus grande proportion que d'habitude : 1 à 1,5 pour 100 environ. En calculant, au moyen de l'équation de dédoublement de l'acide aspartique, la quantité d'acide succinique correspondant à cet excès d'acide acétique,

c'est encore à peu près à une molécule qu'on aboutit comme quantité produite par le dédoublement d'une molécule de légumine.

Ces chiffres permettent, par un simple calcul, de fixer à $4^{\text{er}}, 2$ pour 100 environ la quantité d'acide aspartique formée aux dépens de la légumine. Or, Ritthausen indique 3,5 en même temps que 1,5 d'acide glutamique. Pour des dosages de cette nature, ces chiffres sont suffisamment concordants pour servir de vérification à l'hypothèse précédente.

On peut donc conclure que : 1^o dans le cas des glutens, c'est à la présence de la glutamine; 2^o dans le cas de la légumine et de l'albumine végétale, c'est à la présence de l'asparagine qu'est due la différence entre le mode d'hydratation des matières albuminoïdes végétales et animales..

3^o *Provenance de l'acide acétique.* — Dans l'étude des différentes matières protéiques végétales, j'ai remarqué, ainsi que M. Schützenberger l'a d'ailleurs observé lui-même, que la quantité d'acide acétique produite augmente, en même temps que l'acide oxalique, à mesure qu'on fait intervenir des conditions plus énergiques de réaction. M. Schützenberger en avait conclu que la production de ces deux acides pourrait bien être due au dédoublement d'une amide analogue à la tartramide suivant l'équation :



Dans le cas actuel, une partie de l'acide acétique provient du dédoublement de l'acide aspartique formé aux dépens de l'asparagine; il en est de même de l'acide oxalique, surtout dans le cas de la légumine et de l'albumine végétale. Si l'on tient compte de ces restrictions, on peut voir, dans les différentes équations de dédoublement, qu'il existe, dans différents cas, un rapport voisin de l'unité entre les coefficients moléculaires des acides acétique et oxalique. Mais dans d'autres cas, et notamment lorsqu'on étudie les rapports moléculaires de ces deux acides dans les trois réactions du gluten total, on ne voit pas cette observation se maintenir assez rigoureusement pour qu'on ait le droit de donner une opinion ferme au sujet de l'existence de la tartramide.

Il faut donc conclure avec M. Schützenberger « que tant qu'on n'aura pas isolé les groupements générateurs, on ne pourra faire que des hypothèses plus ou moins plausibles sur leur nature ».

4° *Mécanisme probable de l'hydratation des groupements spéciaux.* — Dans le cas du gluten, Nasse a observé que 3 pour 100 d'azote sont facilement déplacés dès le commencement de l'ébullition avec l'hydrate de baryte. J'ai moi-même observé que lorsqu'on opère avec la légumine, 2 pour 100 de l'azote total étaient transformés en ammoniacque avant qu'on ait eu trace d'acides carbonique et oxalique. On pourra avoir une explication de ces faits importants en examinant ce qui se passe, dans le cas du gluten total, durant les expériences 2 et 3. Le Tableau suivant rend compte des réactions :

	N° 2.	N° 3.
Azote ammoniacal dosé.....	4,98	5,50
Carbonate de baryte.....	9,28	12,90
Oxalate de baryte.....	13,20	13,60
Acide acétique.....	3,97	5,20
Azote ammoniacal calculé.....	2,96	3,52
Différence.....	2,02	1,98

Ce Tableau indique nettement qu'alors que la différence entre les quantités dosées et calculées d'azote ammoniacal ne varie plus, ce qui paraît coïncider avec la décomposition totale de l'acide glutamique provenant du dédoublement de la glutamine, on voit encore la quantité de carbonate de baryte augmenter sensiblement en libérant par sa formation une quantité équivalente d'azote ammoniacal.

Il est donc probable que, dès le début de la réaction, ce sont les groupements asparagine et glutamine qui sont attaqués les premiers ou, tout au moins, plus rapidement que les autres et que c'est à leur hydratation que correspond, en partie, la mise en liberté de l'ammoniacque dès le commencement de l'ébullition avec la baryte.

L'hydratation des autres groupements se fait simultanément, mais les proportions auxquelles elle aboutit, surtout pour l'acide oxalique dans le cas de la légumine et de l'albumine, sont notablement supérieures à celles qu'on constate, dans les mêmes conditions, avec les matières animales.

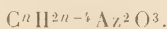
Il résulte de ce qui précède que, pendant l'action de la baryte sur les matières albuminoïdes végétales, les choses se passent comme si les groupements spéciaux constituant la molécule étaient :

1° Dans le cas des gluten, gluten-caséine, gluten-fibrine, *l'urée, l'oxamide ou peut-être la tartramide, la glutamine*;

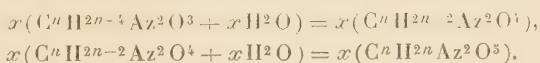
2° Dans le cas de la légumine et de l'albumine végétale, *l'urée, l'oxamide ou peut-être la tartramide, l'asparagine*.

II. — Constitution des noyaux.

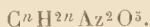
L'étude de l'hydratation des matières albuminoïdes végétales a démontré que la plus grande partie de l'eau nécessaire à la réaction se fixe sur un noyau spécial qui, dans le cas du gluten, gluten-caséine, gluten-fibrine, légumine, albumine végétale, peut se représenter par une expression générale de la forme



Ce noyau fixe autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote; mais les recherches de M. Bleunard sur la légumine et les miennes sur le même composé ainsi que sur le gluten total permettent de dire que cette fixation se fait en deux temps distincts. Dans le premier le noyau fixe un nombre de molécules d'eau égal à la moitié du nombre de ses atomes d'azote; dans le deuxième, il fixe l'autre moitié suivant les réactions :



La formule générale du résidu fixe est donc une expression



Or, l'étude des produits qui composent ce résidu fixe, dans le cas du gluten et de la légumine, permet d'affirmer que ce résidu n'est formé que de glucoprotéines, leucines, leucéines, tyrosine, soit, en un mot, de composés amidés.

On peut donc conclure que *le noyau des matières protéiques végétales est formé de composés imidés que l'hydratation transforme en un mélange de corps amidés*.

C'est d'ailleurs aux mêmes conclusions qu'ont abouti les tra-

vaux de M. Schützenberger sur les matières protéiques animales. Seule la forme du noyau diffère :

Matières albuminoïdes animales (albumine de l'œuf, fibrine, etc.) — forme du noyau = $C^m H^{2m-4} Az^2 O^2$.

Matières albuminoïdes végétales (gluten, gluten-fibrine, gluten-caséine, légumine, albumine végétale) — forme du noyau = $C^n H^{2n-4} Az^2 O^3$.

On voit, en effet, que le noyau des matières protéiques végétales diffère du noyau des matières albuminoïdes animales par un excès d'oxygène.

D'où provient cet excès d'oxygène? On ne peut, jusqu'ici, que faire des hypothèses à ce sujet. La plus simple, celle qui se présente naturellement à l'esprit, est de penser que cette inégalité de rapport entre l'azote et l'oxygène est due aux différences de conditions vitales de la plante et de l'animal et, principalement, à la présence dominante, dans la vie de la première, de la fonction chlorophyllienne. L'étude des matières albuminoïdes élaborées par les organismes sans chlorophylle, comme les champignons, donnera peut-être, dans cette voie, des résultats qui permettront d'interpréter d'une façon plus générale cette question.

Conclusions générales.

Les recherches que j'ai développées précédemment m'ont conduit aux conclusions suivantes :

1^o Sous l'influence de la baryte, les matières protéiques végétales se comportent comme si elles étaient constituées :

a. Par des groupements spéciaux, qui donnent naissance, par leur hydratation, à de l'ammoniaque, à des acides carbonique, oxalique et acétique.

Ces groupements spéciaux sont, dans le cas des gluten, gluten-caséine, gluten-fibrine : *l'urée, l'oxamide ou la tartramide, la glutamine*; dans le cas de la légumine et de l'albumine végétale : *l'urée, l'oxamide ou la tartramide, l'asparagine*.

C'est à la présence de l'asparagine et de la glutamine qu'est due une première différence entre les matières protéiques végétales et animales;

b. Par un noyau spécial formé de composés imidés, qui fixe

pendant la réaction autant de molécules d'eau qu'il contient d'atomes d'azote et se transforme en un mélange de composés amidés.

La forme de ce noyau étant $C^n H^{2n-4} Az^2 O^3$, celle du noyau de l'albumine de l'œuf et de ses congénères étant $C^m H^{2m-4} Az^2 O^2$, c'est à la présence d'un excès d'oxygène dans ce noyau spécial qu'est due la seconde différence entre la constitution des matières protéiques végétales et animales.

2° J'ai démontré, entre temps, que si l'on ne rencontrait pas, dans le résidu fixe, les acides glutamique et aspartique provenant du dédoublement des groupes glutamine et asparagine, c'est que ces acides se dédoublent à leur tour en donnant :

a. L'acide glutamique : de l'ammoniaque et de l'acide pyrotartrique ;

b. L'acide aspartique : de l'ammoniaque et des acides oxalique, succinique et acétique.

3° C'est à la présence des groupements glutamine et asparagine qu'est due la différence du rapport entre l'azote ammoniacal dosé et l'azote ammoniacal calculé au moyen des quantités d'acides carbonique et oxalique mis en liberté. Ce rapport permet d'établir la classification suivante :

$$a. \text{ Matières animales : } \frac{\text{azote dosé}}{\text{azote calculé}} = 1,$$

$$b. \text{ Gluten, gluten-caséine et gluten-fibrine : } \frac{\text{azote dosé}}{\text{azote calculé}} > 1,$$

$$c. \text{ Légumine, albumine végétale : } \frac{\text{azote dosé}}{\text{azote calculé}} < 1.$$

Vu et approuvé :

Paris, le 21 mai 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 mai 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

DEUXIÈME THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des températures d'ébullition.

Application à quelques corps purs pris dans la série aromatique.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 mai 1895.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 mai 1895.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
22253 Quai des Grands-Augustins, 55.
